



TITLE:

高周波スパッタ法による酸化物薄膜の作製とその応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

三露, 常男

CITATION:

三露, 常男. 高周波スパッタ法による酸化物薄膜の作製とその応用に関する研究. 京都大学, 1983, 工学博士

ISSUE DATE:

1983-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r5051>

RIGHT:

高周波スパッタ法による酸化物薄膜の作製と
その応用に関する研究

1983年1月

三 露 常 男

高周波スパッタ法による酸化物薄膜の作製と その応用に関する研究

1983年1月

三 露 常 男

DOC
1983
7
電気系

目 次

第1章 序 論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 スパッタ法の概略	2
1.2.1 スパッタ法の原理と特徴	2
1.2.2 各種スパッタ方式	3
1.3 本研究の目的と内容のあらまし	6
参 考 文 献	8
第2章 シレナイト族化合物薄膜の作製とその性質	9
2.1 序	9
2.2 多結晶薄膜	10
2.2.1 作製方法	10
2.2.2 結晶構造	11
2.2.3 圧電的性質	14
2.2.4 光学的性質	15
2.3 単結晶薄膜	17
2.3.1 作製方法	17
2.3.2 結晶構造と組成	17
2.3.3 光導波特性	20
2.4 ま と め	23
参 考 文 献	25
第3章 ZnO圧電薄膜の作製とその性質	26
3.1 序	26
3.2 c軸配向性多結晶膜	28
3.2.1 作製方法	28
3.2.2 結晶構造	29
3.2.3 量産性の検討	33
3.2.4 弾性表面波特性	34

3.3	単結晶薄膜	38
3.3.1	作製方法	38
3.3.2	結晶構造	40
3.3.3	電氣的性質	45
3.3.4	弾性表面波特性	47
3.4	ま と め	54
	参 考 文 献	57
第4章	ZnO圧電薄膜の弾性表面波素子への応用	59
4.1	序	59
4.2	テレビ受像機用映像中間周波フィルタ	60
4.2.1	電極設計法	60
4.2.2	素子の構造	62
4.2.3	素子特性と実用回路	64
4.2.4	信 頼 性	67
4.3	ZnO/Si構造を用いた表面波移相器	68
4.3.1	素子の構造	68
4.3.2	素子の特性	69
4.3.3	考 察	71
4.3.4	表面波移相器を用いた可変発振器	73
4.4	560MHz帯表面波電圧制御発振器	74
4.4.1	素子の構造と特性	75
4.4.2	発振器の構成と特性	75
4.5	自動車電話用900MHz表面波フィルタ	76
4.5.1	電極指構造の検討	77
4.5.2	素子の構造	78
4.5.3	特 性	79
4.5.4	挿入損失の分析	81
4.6	GHz帯表面波フィルタ	82
4.6.1	素子の構造と電極形成法	82
4.6.2	特 性	85
4.7	ま と め	88

参 考 文 献	90
第 5 章 非晶質 LiNbO_3 薄膜の作製とその誘電的性質	92
5.1 序	92
5.2 試料の作製	93
5.3 試料の分析結果	94
5.3.1 X線および電子線回析	94
5.3.2 赤外線吸収	96
5.3.3 オージェ電子分光分析	97
5.4 誘電特性	99
5.4.1 温度依存性	99
5.4.2 誘電分散特性	101
5.4.3 考 察	102
5.5 ま と め	109
参 考 文 献	111
第 6 章 結 論	112
謝 辞	114
本研究に関する発表	115

第1章 序 論

1.1 本研究の背景

薄膜技術(thin film technology)は電子工学を支える要素技術の一つとして、近年著しくその重要性を増してきた。薄膜に関する研究そのものは、数10年の長い歴史を有している。すでに10数年前には薄膜技術を総合的に扱った成書、“Thin Film Phenomena”¹⁾や“Handbook of Thin Film Technology”²⁾が出版されており、そこには、金属・抵抗体・半導体・誘電体・磁性体など、多様な材料の薄膜に関する研究結果が集積されているのを見ることができる。しかしながら、この年代までの研究成果が、薄膜電子デバイスの実用化に結びついた例は極めて少ない。そのため、電子工学の分野における薄膜技術の主たる用途は、電極の形成などの補助的な範囲にとどまっていたといわざるを得ない。その原因としては種々の要素が考えられるが、根本的には、この年代における実用的な薄膜作製技術が、真空蒸着法に限定されていたためではないかと思われる。すなわち、真空蒸着法では、電子デバイス材料に要求される諸要素(純度、組成、結晶性、およびそれらの再現性など)を満たす良好な薄膜を得ることが、多くの場合、困難であったためと思われる。

ところが、この約10年間に、薄膜作製技術は急激な発展をとげてきた。すなわち、MBE(molecular-beam-epitaxy)³⁾、プラズマCVD(plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition)⁴⁾、MOCVD(metalorganic-CVD)⁵⁾、各種のイオンビーム蒸着法^{6,7)}などの新たな方法が開発された。また、古くから知られているスパッタ法も、マグネトロン方式の採用など、新たな改良が加えられ^{6,8)}一般化したほか、古典的な真空蒸着法も、真空技術の進歩等からその性能が向上した。これら薄膜作製技術の発展の結果、多くの材料分野で、これまで得られなかった高度な特性を持つ薄膜が実現される例が見られるようになり、これを用いたデバイスも実用化の域に達するものが現われるに至った。アモルファスSi太陽電池⁹⁾、ELディスプレイ¹⁰⁾、薄膜磁気ヘッド¹¹⁾などは、その代表的な例といえるであろう。その他、光記録、磁気記録媒体や、化合物半導体の分野でも、薄膜技術の適用範囲が広がりつつある。

以上に述べたように、薄膜技術は広範囲の分野で著しい進展を示しているが、このような進展をもたらした要因には、前述の薄膜作製技術の進歩と共に、次のような薄膜材料そのものが持つ特徴が、時代の要求に一致したという点があげられるであろう。

1) 素子の大面積化に有利である。

- 2) 安価な基板材料が使用できる。
- 3) フォトリソグラフィ等の微細加工技術を適用でき、素子の高密度化や量産性の向上が可能である。
- 4) 他の素子とのモノリシックな集積化が可能である。
- 5) バルク材料では得られない、薄膜固有の構造や、物性が得られる可能性がある。
- 6) 材料の利用効率が高く、コスト低減・省資源につながる。

これらの特徴は、電子工学の応用分野が多様化し、かつ一般化していく上で、極めて重要な要素であり、薄膜技術に対する要求は、今後ますます強まっていくものと思われる。このような要求に応えるためには、個々の材料分野において、その性格に合った適切な薄膜作製方法を探求し、作製条件の最適化を図ること、及び薄膜の特徴を生かした実用的なデバイスを得るための応用面での詳細な研究が必要となってくる。

本研究は、以上に述べたような薄膜研究の背景をふまえ、薄膜作製方法としてスパッタ法、特に高周波スパッタ法をとりあげ、また扱う材料として種々の酸化物をとりあげたものである。

以下ではまずスパッタ法の原理と特徴および各種スパッタ方式について概説し、その後本研究の目的と内容のあらましを述べる。

1.2 スパッタ法の概略^{1,2,6,8,12,13)}

1.2.1 スパッタ法の原理と特徴

固体表面に数 10 eV 以上のエネルギーを持ったイオンや中性原子・分子が入射するとき、固体を構成している原子または分子がたたき出される現象をスパッタリング (sputtering) と呼んでいる。また、この過程を熱蒸発に対比して、スパッタリング蒸発とも呼ぶ。このスパッタリング蒸発した粒子を基板上に堆積させて薄膜を作製する方法が、スパッタリング蒸着法である。(一般的にはこれを略してスパッタ法と呼ぶ場合が多いので、本論文でもこの表現を使用する。)

スパッタ法は、その原理に基いて一般に以下のような多くの特長を有している。

1) 高融点物質の薄膜化に適している。

スパッタ蒸発は、高エネルギー粒子の衝突によるものであるため、高融点金属や酸化物、窒化物、炭化物などの高融点物質でも容易に蒸発、薄膜化することができる。

2) 多成分からなる薄膜の作製に適している。

スパッタ蒸発は、原料固体 (ターゲット) の表面を順次蒸発させていく過程であるため、蒸気圧の異なる複数の元素を含む物質でも、組成ずれの少ない膜を再現性よく作製することがで

きる。

3) 基板に対する付着力の大きい膜を得ることができる。

スパッタ蒸発した粒子は、通常数 eV ～ 数 10 eV の、かなり高いエネルギーを持っているため、基板表面の脱ガス効果や、基板に対する化学的結合が生じやすく、付着力の大きい薄膜が得られる。

4) 良好な結晶性を得るのに必要な基板温度が低い。

3) と同様の理由により、比較的低い基板温度においても結晶性の良い薄膜が得られる傾向がある。これは、入射したスパッタ粒子が基板上で migrate しやすく、等価的に基板温度を上げたことと同等の効果を持つためと考えられる。この特徴は、単に基板加熱機構が簡単になるという以外にも、様々な利点を生む。すなわち、膜中に導入される熱ひずみが少ない、基板材料の選択の自由度が大きくなる、多成分系の場合の再蒸発による組成ずれの問題がおこりにくい、膜面の平坦性が向上する、などの利点がある。

5) 特殊な構造を持った膜が得られる場合がある。

スパッタ蒸着は、高エネルギーの粒子が基板上で急速に固体化される過程であり、その非熱平衡性は極めて大きい。そのため、熱平衡に近い過程では得られない、特殊な結晶構造（準安定状態の結晶や、非晶質など）を持った膜が形成される場合がある。

以上に述べたような特長の反面、欠点としては、

- 1) 成長速度が遅い、
- 2) スパッタ・ガスの膜中への混入がある、
- 3) 欠陥を多く含む場合がある、
- 4) 基板に損傷を与える可能性がある、

などの点が指摘されよう。このため、高純度、低欠陥であることが強く要求される半導体単結晶膜の成長方法としては、スパッタ法は適当ではない。しかし、それ以外の金属、抵抗体、誘電体、磁性体などでは、これらの欠点は特性に大きな影響を与えない場合が多く、前述の特長を生かしたスパッタ法の適用範囲は非常に広いといえる。

1.2.2 各種スパッタ方式

スパッタ法の原理は、前項で述べたように極めて単純なものであるが、実際にスパッタ蒸着を行なう装置、方式としては、様々なものが考案、実用されている。

これらは基本的には、グロー放電スパッタ法と、イオンビームスパッタ法の2つに分類される。前者は、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torr 程度の雰囲気（通常 Ar などの不活性ガス）中におかれたターゲットに高電圧を印加してグロー放電を発生させ、イオン化したガス分子をターゲットに当てるこ

とにより、スパッタリングを行なう方式である。また後者は、独立したイオン源から発生するイオンビームを高真空中におかれたターゲットに当てることにより、スパッタリングを行なう方式である。これは比較的新しい方式であり、イオン発生機構と蒸着機構が空間的に分離されている点で、大きな特徴を持っていると考えられるが、装置が複雑であることなどから、まだ一般的に使用されるには至っていない。

一方、前者のグロー放電スパッタ法は古くから知られている方式であり、これを電源の種類、電極構成、磁界の有無などの点から多くの種類に分けることができる。

以下では代表的な方式について、その構造と特徴を概説する。

1) 直流2極スパッタ法

図 1.1 (a) に示すような平行平板形の陽極と陰極（ターゲット）の間に直流電圧を印加する

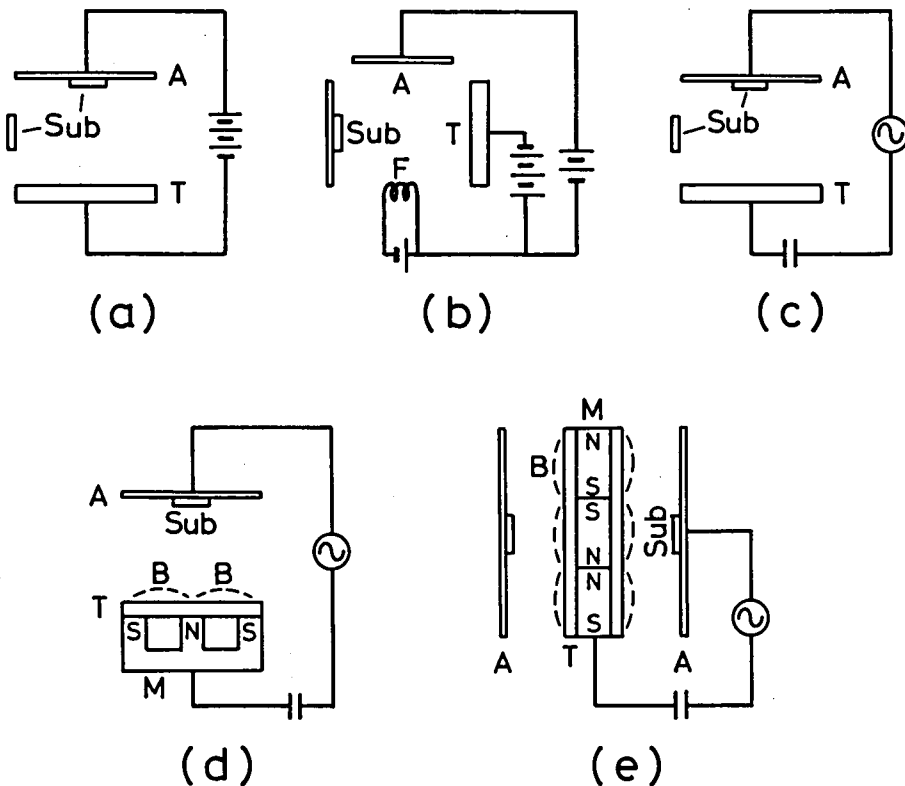


図 1.1 各種スパッタ方式の概念図

(a) 直流2極スパッタ法, (b) 3極スパッタ法, (c) 高周波2極スパッタ法,
(d) プレーナ・マグネトロン・スパッタ法, (e) 同軸マグネトロン・スパッタ法
A : 陽極, T : ターゲット (陰極), Sub : 基板, F : フィラメント,
M : 磁石, B : 磁界

方式である。構造が簡単であるが、絶縁物をターゲットとして使えないこと、および放電を維持するために 10^{-1} Torr 台のかなり高いガス圧を要することから、現在ではあまり使用されなくなっている。なお、基板は通常陽極上に置かれるが、電子の入射による影響を避けるため、側方に配置される場合もある。

2) 3 極スパッタ法

図 1.1 (b) に示すような構造により、フィラメントからの熱電子を放電空間に注入し、イオン化を促進することによって低ガス圧動作 ($10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr) を可能とした方式である。直流二極スパッタ法の欠点を補うものとして考案されたが、他の低ガス圧スパッタ法が普及したため、現在ではほとんど用いられていない。

3) 高周波 (RF) スパッタ法

1) の直流 2 極スパッタ法の電源を高周波におきかえた方式である。この場合ターゲットはコンデンサーによって直流的に絶縁することにより自動的に負にバイアスされ、ターゲットのみがスパッタされる。絶縁物をスパッタできること、及び高周波放電のためイオン化率が高く、比較的低いガス圧 (通常 10^{-2} Torr 台) で動作可能であることが主たる特徴である。現在、最も一般的に使用されている方式である。なお電波周波数は、工業用に割り当てられている 13.56 MHz を用いるのが普通である。

4) マグネトロン・スパッタ法

ターゲット表面の近傍に、ターゲット面に平行な磁界を印加する方式である。具体的には、図 1.1 (d) に示すプレーナ・マグネトロン方式と、同図 (e) に示す同軸マグネトロン方式が実用されている。この場合、直交電磁界の作用により電子がトラップされ、高密度の放電プラズマが、ターゲット近傍に集中して発生する。その結果スパッタの効率が高まって膜の成長速度が速くなること、低ガス圧動作 (通常 10^{-3} Torr 台) が可能になることなどの特徴が生じる。また電子の入射による基板温度の上昇が少ないことも大きな特徴である。マグネトロン・スパッタ法は 1960 年代後半にその原形が開発されたが、近年になってその特徴が広く認められるようになり、現在急速に一般化しつつある。なおこの方法に用いる電源としては、直流、高周波の何れもが可能であるが、絶縁物をスパッタできる高周波方式がより一般的である。

以上のように、スパッタ法には各種の方式があるが、本研究では酸化物薄膜すなわち絶縁物を扱うことから、高周波電源を用いる方式を採用した。またその構造に関しては、通常の 2 極スパッタ法の他、その改良型として新たに考案した同心半球形スパッタ法、及びプレーナ・マグネトロン法を目的に応じ適宜使いわけた。

1. 3 本研究の目的と内容のあらまし

本研究は、高周波スパッタ法による各種酸化物薄膜の作製技術の確立、ならびに得られた薄膜の性質の検討と工学的応用の可能性の探求を基本的な目的としている。

スパッタ法、特に高周波スパッタ法は前節で述べたように、他の薄膜作製法にない様々な特徴を有しており、その適用範囲は非常に広い。酸化物材料は特にこの高周波スパッタ法が適した分野である。しかし、これまでに実用化された酸化物スパッタ膜は、透明導電膜や単なる絶縁膜、保護膜などの補助的、非機能的な役割にとどまるものが大部分であった。本研究では、シレナイト族化合物薄膜、ZnO圧電薄膜、非晶質 LiNbO_3 薄膜の3種類を扱うが、これらは電気光学的性質、圧電的性質、特異な誘電的性質などを持つ機能的な材料である点で共通している。本研究では、これらの機能性をいかに有効に引き出すか、という点に主眼をおいた。そのため、多成分系における組成の制御、結晶性の制御、膜厚や表面形状の制御、および作製条件と膜特性との関連性の検討などを一般的な課題とした。特にZnO圧電薄膜については、弾性表面波素子への応用を目的とし、詳細な実用化研究を行なった。

以下、本研究の内容のあらましを各章別に述べる。

第1章ではまず本研究の背景として薄膜技術の流れと電子工学における重要性を述べた。その後、本研究の主題であるスパッタ法について、その原理と特徴および各種スパッタ方式を概説した。最後に本研究の目的と内容のあらましを示した。

第2章では、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ に代表されるシレナイト族化合物薄膜をとりあげ、多結晶膜と単結晶膜について、その作製法および得られた膜の結晶性と基本的な性質に関する検討結果を示した。特に多結晶膜については、圧電素子への応用に主眼をおき、ガラスやSi基板上に良好な配向性薄膜を得るための条件を明らかにすると共に、得られた配向膜の圧電性を確認した。また単結晶膜については、薄膜光導波路への応用に主眼をおいた。すなわち、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶基板上に $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 薄膜をエピタキシャル成長させるための条件を検討し、得られた単結晶膜が光導波路として実用し得ることを明らかにした。

第3章では、ZnO圧電薄膜をとりあげ、ガラス基板上のc軸配向性多結晶膜と、サファイア基板上の単結晶膜に関し、その作製法と得られた膜の結晶性および基礎的な弾性表面波特性などについて論じた。特に多結晶膜の作製に関しては、通常の平行平板型2極スパッタ装置と、新たに考案された同心半球型スパッタ装置の両者を比較し、後者によって良好なc軸配向膜が得られることを明らかにした。またこの装置が量産性の面でも優れていることを示した。単結晶膜の作製に関しては、通常の平行平板型2極スパッタ装置とプレーナ・マグネトロン・スパ

ッタ装置の両者を比較し、後者の方が低基板温度、高成長速度で単結晶膜を作製し得ることを明らかにした。また、得られた膜の弾性表面波特性の点でも後者の装置が優れていることを示した。

第4章では、前章で述べた研究成果に基づき、ZnO圧電薄膜を各種の弾性表面波素子に応用した結果を述べた。まず、ガラス基板上の多結晶膜の応用例として、テレビ用中間周波フィルタを取りあげ、その設計手法を論じると共に、得られた素子の優れた実用性を示した。次に、Si基板上の多結晶膜の応用例として、半導体内キャリアと弾性表面波との相互作用を利用した表面波移相器を提案し、動作機構の解明と実用性の検討を行なった。次に、サファイア基板上の単結晶膜の応用例として、この構造の特徴である高音速を活用した、高周波表面波素子を3種類とりあげた。第1は560 MHz帯電圧制御発振器であり、その性能を実用的見地から評価した。第2は、自動車電話用900 MHz帯フィルタであり、特に低損失化を追求した。第3は、2.2 GHz帯および4.4 GHz帯表面波フィルタであり、ZnO/サファイア構造が表面波素子の周波数限界を大幅に拡張し得るものであることを明らかにした。

第5章では、スパッタ法による新規な材料合成の試みとして、非晶質 LiNbO_3 薄膜の作製を取りあげた。ここではまず、非晶質膜の作製条件を明らかにしたあと、得られた膜の構造や組成に関する分析結果を示した。さらに、本材料の主要な特徴である誘電的性質に関し、温度特性と周波数特性の両面から詳細な実験的検討を加えた。得られた実験結果を配向分極と界面分極の理論に基づいて考察し、本材料の特徴を明らかにした。

第6章では、本論文の総括を行ない、本研究を通じて得られた主要な成果をまとめて示した。

参 考 文 献 (第 1 章)

- 1) K. L. Chopra: "Thin Film Phenomena" (McGraw-Hill, New York, 1969).
- 2) L. I. Maissel and R. Glang: "Handbook of Thin Film Technology" (McGraw-Hill, New York, 1970).
- 3) 権田: 応用物理 51 (1982) 935.
- 4) 中西: 応用物理 50 (1981) 1082.
- 5) 田中: 応用物理 47 (1978) 838.
- 6) J. L. Vossen and W. Kern: "Thin Film Processes" (Academic Press, New York, 1978).
- 7) T. Takagi, I. Yamada, K. Matsubara and H. Takaoka: J. Cryst. Growth 45 (1978) 318.
- 8) 早川, 和佐: 「薄膜化技術」(共立出版, 1982).
- 9) 浜川: 応用物理 50 (1981) 342.
- 10) 日経エレクトロニクス, No 297 (1982) 58.
- 11) 日経エレクトロニクス, No 242 (1980) 110.
- 12) B. Chapman: "Glow Discharge Processes" (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- 13) 麻蒔: 「薄膜作成の基礎」(日刊工業新聞社, 1977).

第2章 シレナイト族化合物薄膜の作製とその性質

2.1 序

酸化ビスマス (Bi_2O_3) は, GeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , PbO 等の酸化物を一定量添加することにより, シレナイト (sillenite) 族あるいは $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 族と呼ばれる安定な結晶を形成する。¹⁾ これらの結晶は, 点群 23 に属する体心立方構造を有しており, 圧電性や電気光学効果を示す絶縁体である。このシレナイト族化合物のうち, 最もよく知られている $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) の基礎的な性質を表 2.1 に示す。¹⁻⁷⁾ 他のシレナイト化合物も, ほぼ同様の性質をもつと考えられる。上記の BGO や SiO_2 を添加物とした

表 2.1 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶の性質

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ については, チョクラ	結 晶 構 造	点群 23, 空間群 I 23	文献 2)
ルスキー法によって良好な単結晶	格 子 定 数	10.1455 Å	2)
が得られており, ³⁾ 種々の超音波	融 点	935°C	1)
素子や光学素子への応用が試みら	密 度	9.2 g/cm ³	3)
れている。シレナイト族化合物の	屈 折 率	2.5476 ($\lambda = 6328 \text{ Å}$)	4)
最も大きな特徴は音速が著しく遅	透過波長範囲	0.45~7.5 μm	3)
いことにあり, 弾性表面波遅延線	比 誘 電 率	$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0 = 38.6$	5)
などの超音波素子を大幅に小型化	弾 性 定 数	$c_{11}^E = 1.28, c_{12}^E = 0.305$	5)
できる点で注目されている。その	音 速	$c_{44}^E = 0.255 (\times 10^{11} \text{ N/m}^2)$	5)
他, 比較的大きな電気光学効果 ⁶⁾	圧 電 定 数	3250 m/s ($[111]$ 伝搬縦波)	5)
や光弾性効果 ⁷⁾ を有することから,	電 気 光 学 定 数	$e_{14} = 0.99 \text{ C/m}^2$	5)
光変調器などの光学素子への応用	電 気 光 学 定 数	$r_{41} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ cm/V}$	6)
	光 弾 性 定 数	($\lambda = 6660 \text{ Å}$)	6)
		$p_{\text{eff}} = 0.115$	
		($\lambda = 6328 \text{ Å}, [110]$ 伝搬縦波)	7)

も有望である。

これらの特徴をもったシレナイト族化合物の薄膜化, 特にガラスや Si などの異種基板上での薄膜化が, コスト低減, 半導体 IC との結合などの面から強く望まれる。しかし, これまでに試みられた例は, 同じシレナイト族内の物質の単結晶を基板として液相エピタキシャル成長を行なったもの⁴⁾及び同一物質やスピネルなどの特定の単結晶を基板として気相エピタキシャル成長を行なったもの⁸⁾のみであった。

本章ではまず, 高周波スパッタ法による, ガラス・Si等の異種基板上へのシレナイト族化合物多結晶薄膜の作製をとりあげる。多結晶膜の場合, 圧電性を得るためには結晶粒子が配向し

ていなければならない。従ってここではまず、配向膜を得るための条件について詳細な検討を行なった結果について述べ、その後、得られた膜の圧電的・光学的性質について述べる。^{9,10)}

シレナイト族化合物は、前述のように大きな電気光学効果や光弾性効果を示すため、これを薄膜化することにより、優れた光導波路材料となり得ると思われる。しかし上述の多結晶膜は結晶粒界による光の散乱が大きく、光導波路材料には適さないことがわかった。そこで、本研究では単結晶膜についても実験的検討を行なった。表 2.2 に、Ballman ら⁴⁾ によって精密に測定された 4 種類のシレナイト族化合物の格子定数と屈折率を示す。これからわかるように、シ

レナイト族化合物は何れも近接した格子定数を持っており、同族間でのヘテロ・エピタキシャル成長は比較的容易であると思われる。

ただし、光導波路に応用するためには、膜の屈折率が基板のそれよりも大きくなるよう材料を選択しなければならない。ここでは、バルク単結晶が入手できる $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ を基板

に用い、これよりも屈折率が大きく、かつ格子定数の差の小さい $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ を膜物質として選んだ。本章では、この $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 構造に関し、高周波スパッタ法による単結晶膜の作製と、得られた膜の結晶性、組成、及び光導波特性について論じる。¹¹⁾

表 2.2 シレナイト族化合物の格子定数と屈折率

組 成	格子定数 (Å)	屈 折 率※
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	10.104	2.5424
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	10.144	2.5476
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	10.177	2.5619
$\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$	10.182	2.5798

※ $\lambda = 6328 \text{ Å}$

2.2 多結晶薄膜

2.2.1 作製方法

薄膜の作製には、図 2.1 に示すような平行平板型と同心半球型の電極構造を持った高周波ス

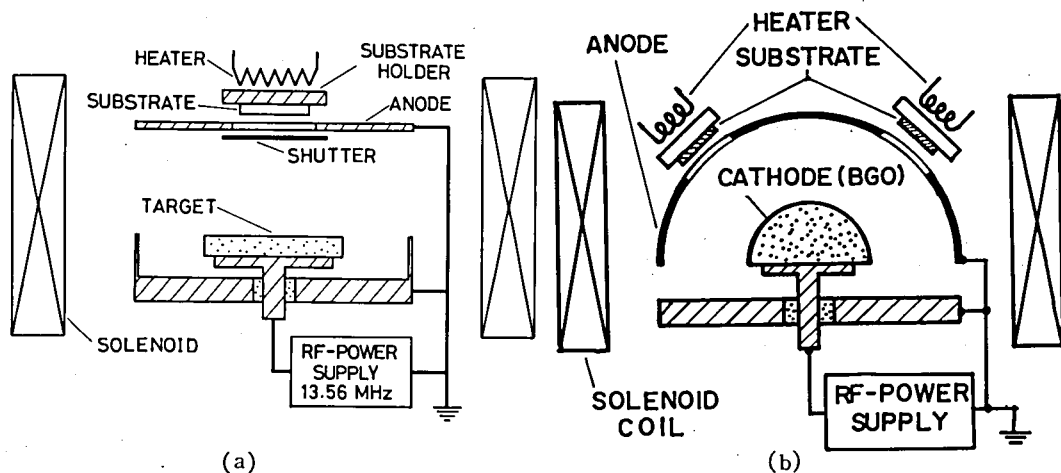


図 2.1 平行平板型(a)及び同心半球型(b)高周波スパッタ装置の概略図

パッタ装置を使用して、両者の比較を行なった。後者の装置は第3章で述べるように、c軸配向性のZnO薄膜を作製する場合には顕著な効果を示したが、本材料では平行平板型装置との差が認められなかった。このため、ここでの実験はターゲット作製の容易な平行平板型装置を主として用いて行なった。

ターゲットは Bi_2O_3 と添加物の粉末を、目的とするシレナイト族化合物の化学量論比に混合し、プレス成形した後、空气中で 800°C 、4時間焼成することによって得た焼結体を用いた。その組成は、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{19}$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ の6種である。ただし、 Bi_2O_3 - GeO_2 系については、後述のように組成比を種々変化させて実験を行なった。基板にはガラス（主としてCorning #7059）及びSi(111)面を使用した。主なスパッタ条件を表2.3に示す。基板温度は、基板ホルダを抵抗加熱することによって制御した。成長速度は高周波電力と、ターゲット・基板間隔を変えて制御した。なお、図2.1中に示したソレノイド・コイルに直流電流を流し、磁界を印加して放電プラズマの集束をかけた。

表2.3 スパッタ条件

ターゲット面積	~ 10 cm ²
ターゲット・基板間隔	2 ~ 3 cm
スパッタリング・ガス	Ar + O ₂ (1 : 1)
ガス圧	5×10^{-2} Torr
高周波電力密度	0.5 ~ 2 W/cm ²
磁界	100 G
基板温度	100 ~ 500 °C
成長速度	0.04 ~ 1.5 μm/h
膜厚	0.15 ~ 5 μm

2.2.2 結晶構造

種々の条件下でスパッタして得た薄膜の結晶構造を、X線回折法と反射電子線回折法によって調べた。その結果、結晶構造は基板の種類、成長速度、及び膜厚にはほとんど依存せず、主に基板温度(T_s)によって大きく変化することがわかった。以下、代表例としてターゲット組成が $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ の場合について述べる。

T_s が約 150°C 以下の場合、得られた膜は非晶質で、 T_s が約 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の場合には準安定状態である δ 相¹²⁾の多結晶体であった。この δ 相は面心立方構造を有し、圧電性は持たない。目的とするシレナイト構造(r 相)は、 T_s が約 400°C 以上の場合に得られた。 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ では、 δ 相と r 相が混在する。図2.2に、これら非晶質、 δ 相、及び r 相の薄膜の反射電子線回折像と表面の電子顕微鏡写真を示す。膜が圧電性を持つためには結晶粒の配向が必要であるが、 r 相の薄膜においても回折像はリング状で、配向性が見られない。

以上はターゲット物質が $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ の場合であるが、他のシレナイト族化合物についても、基板温度による結晶相の変化は、ほぼ同様であった。しかし、 r 相の配向性には添加物の種類によって相違が見られ、特に $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ の場合、強い配向性を持った r 相の薄膜が得られた。図2.3に、この膜の反射電子線回折像を示す。スポット状の回折像が見られ、著しく強い配向性

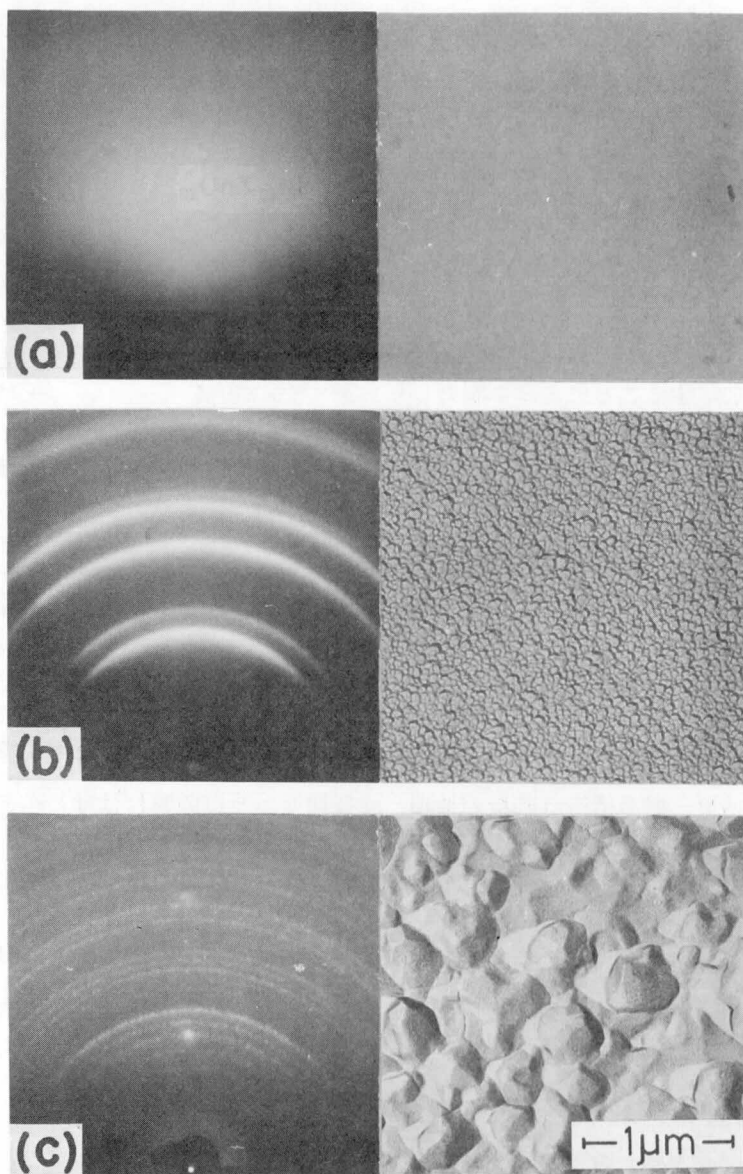


図 2.2 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ スパッタ膜の反射電子線回折像と表面の電子顕微鏡写真：(a)非晶質，(b) δ 相，(c) r 相

を持っていることがわかる。配向軸は $[310]$ で、基板面に垂直である。この他、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ の場合も配向性の薄膜が得られたが、配向軸は $[310]$ と $[111]$ が混入した状態であった。また、 $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{19}$, $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ の場合は、 r 相に純 Bi_2O_3 の安定状態である α 相¹³⁾ が混入した膜が得られ、配向性は不充分であった。

以上はすべてターゲット組成を目的とするシレナイト族化合物の化学量論比とした場合であったが、膜の組成比がターゲット組成比からずれている可能性があるため、 Bi_2O_3 - GeO_2 系に

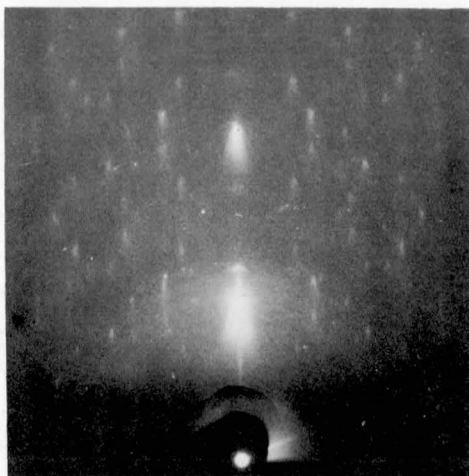


図 2.3 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ スパッタ膜の反射電子線回折像

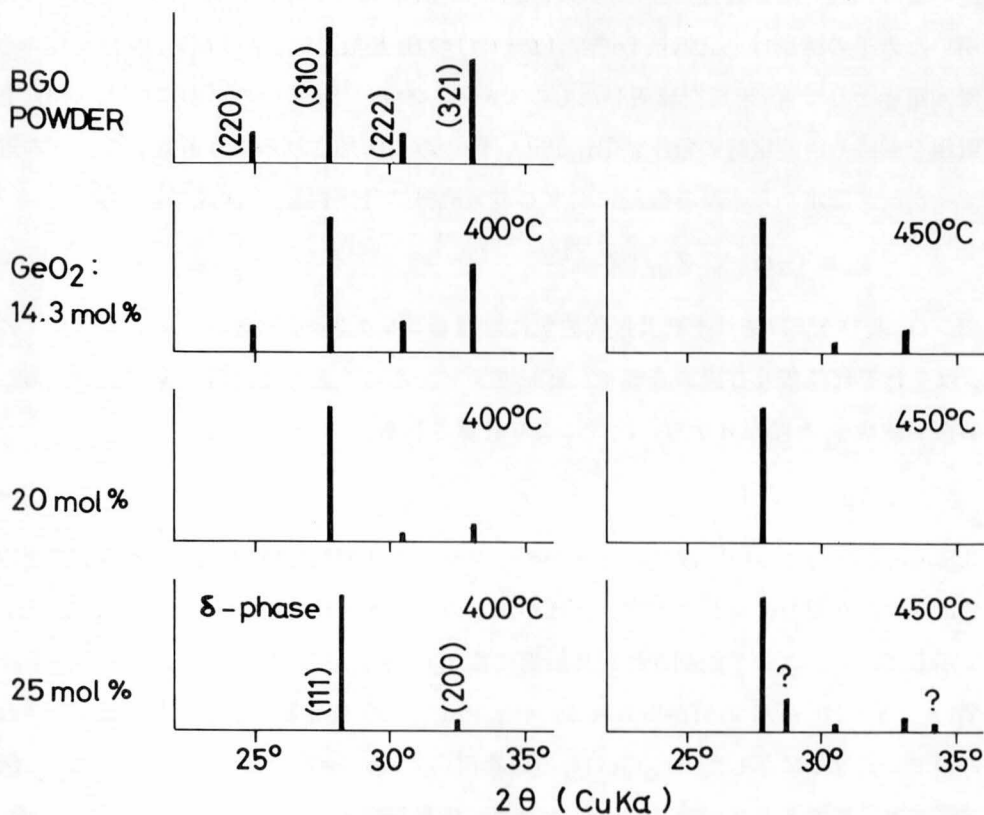


図 2.4 組成比の異なる Bi_2O_3 - GeO_2 系ターゲットから作製したスパッタ膜の X 線回折図形

において種々の組成比のターゲットを用いて薄膜を作製し、結晶構造の変化を調べた。図 2.4 に、ターゲットの GeO_2 組成比を 14.3 mol% (化学量論比) 及び 20, 25 mol% とし、基板温度 (T_s) 400°C 及び 450°C で作製した膜の X 線回折図形を示す。14.3 mol% の場合には $T_s = 450^\circ\text{C}$ でも配向性が弱いが、20 mol% では強い $[310]$ 配向が得られる。25 mol% では $T_s = 400^\circ\text{C}$ でも δ 相が現われ、450°C では γ 相に不明相 (図中 ? 印の回折ピーク) が混入し、 γ 相の配向性も弱い。以上からわかるように、 Bi_2O_3 - GeO_2 系の場合には、良好な配向膜を得るためには GeO_2 を 20 mol% 程度、すなわち化学量論比よりもやや Ge 過剰のターゲットを用いることが必要である。このように添加物の種類によって配向膜を得るのに必要なターゲット組成が異なるのは、基板での付着係数、いいかえれば再蒸発の程度が物質によって異なるため、膜の組成がずれることによるものと推測される。従って、他のシレナイト族化合物でも、適当な組成比のターゲットを使用することにより、良好な配向膜が得られると思われる。

2.2.3 圧電的性質

前述のように良好な配向性薄膜が得られた $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ について圧電性の測定を行なった。測定に用いた素子の構造は、低抵抗 (n 型, $1\Omega \cdot \text{cm}$) の Si 基板上に $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 膜を作製、その表面に対向電極として Au を真空蒸着したものである。なお、Si 基板の裏面には Au-Sb オーミック電極を形成し、測定時の電圧が $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 膜のみに印加されるよう留意した。この素子のアドミッタンス測定から、厚み振動に関する電気機械結合係数 k_t が次式により算出できる。¹⁴⁾

$$k_t = (\pi G_A X_C Z_M / 4 Z_T)^{1/2} \quad (2.1)$$

ここで、 G_A 及び X_C はそれぞれ共振周波数におけるコンダクタンス及びリアクタンス、 Z_M 及び Z_T はそれぞれ基板及び膜の音響インピーダンスである。また膜材料の音速 (位相速度) V_p は、共振周波数 f_r と膜厚 d から、次式により計算される。

$$V_p = 2 f_r d \quad (2.2)$$

膜厚 $3.8 \mu\text{m}$ の試料について測定したアドミッタンスの共振周波数付近における周波数特性を図 2.5 に示す。ただし、コンダクタンスはかなりのバックグラウンドを含むため、これを差し引いて示してある。ここで観測された共振周波数 470 MHz から (2.2) 式により音速を計算すると $V_p = 3.6 \times 10^3 \text{ m/s}$ の値が得られる。 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ の弾性定数は、これまでに測定されていないので、表 2.1 に示した $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ の値を用いて、配向軸すなわち $[310]$ 方向に伝搬する縦波音速を計算すると $3.63 \times 10^3 \text{ m/s}$ となり、実験結果とほぼ一致する。このことから、 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ の弾性的性質は、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ とほぼ同一であると考えられる。また共振周波数におけるコンダクタンスとサセプタンスから (2.1) 式より求めた k_t は 0.22 となり、これも $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

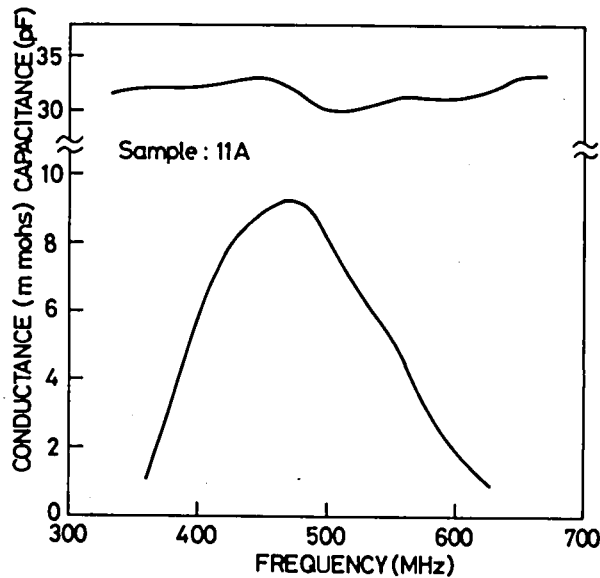


図 2.5 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 薄膜素子のアドミッタンス特性

の圧電定数から計算される値とほぼ一致する。なお、 Z_M 、 Z_T の値は、それぞれ Si ($Z_M = 2.18 \times 10^7 \text{ kg/m}^2 \text{ sec}^{15}$) 及び $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ($Z_T = 3.44 \times 10^7 \text{ kg/m}^2 \text{ sec}$: 表 2.1 の定数から計算) の値を用いた。膜厚の異なる 3 つの素子についての測定結果

表 2.4 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 薄膜素子の特性

試料番号	膜厚 (μm)	共振周波数 (MHz)	位相速度 ($\times 10^3 \text{ m/s}$)	k_t
11B	3.6	500	3.6	0.20
11A	3.8	470	3.6	0.22
11A	4.8	400	3.8	0.16

を表 2.4 にまとめて示す。何れの素子も同様の結果が得られていることがわかる。

2.2.4 光学的性質

先に述べたように、シレナイト族化合物は光学素子への応用も考えられるため、ここで得られた膜の基礎的な光学特性を測定した。以下、ターゲットに $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ を使用した場合の薄膜について測定した結果を述べる。

図 2.6 は、非晶質、 δ 相、及び γ 相の薄膜の可視光領域での吸収特性である。吸収端は不明確であるが、ほぼ 510 nm (非晶質)、620 nm (δ 相)、460 nm (γ 相) である。 γ 相の値は、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶 (γ 相) について報告されている値、450 nm⁶⁾ にほぼ一致している。ただし、この γ 相の膜は透過域においてもかなりの吸収を示している。これは、この膜が図 2.2 に示した表面写真からもわかるように、数 1000 Å の結晶粒からなっているため、結晶粒界による散乱があることによるものと思われる。これに対し、平滑な表面を示す非晶質の膜の吸収は、透過域においては著しく小さい。

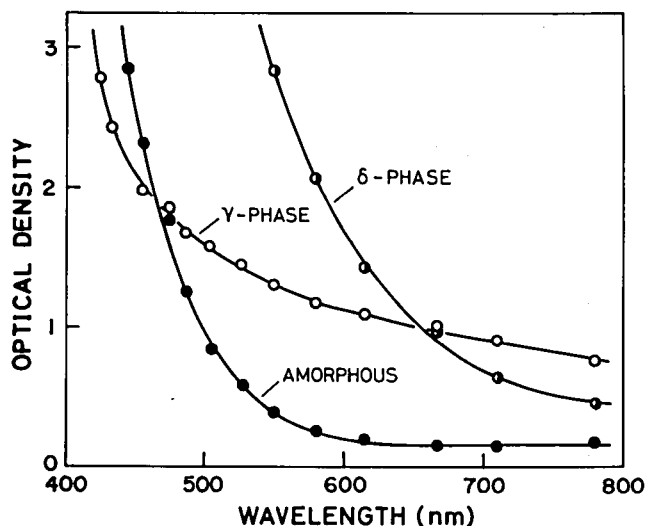


図 2.6 非晶質(amorphous), δ 相, 及び γ 相の $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ スパッタ膜の可視光吸収スペクトル(基板: ガラス)

次に、可視光での屈折率の測定結果について示す。上述のように吸収の少ない非晶質膜の場合、透過領域のスペクトルに干渉によるピークが多数観測される。(図 2.6 ではこのピークを除いてプロットある。) この場合、膜の屈折率 n は、よく知られた関係式、

$$n = m \lambda_1 \lambda_2 / 2t(\lambda_1 - \lambda_2) \quad (2.3)$$

により算出される。ここで m は波長 λ_1 と λ_2 の間にある干渉ピークの数、 t は膜厚である。こ

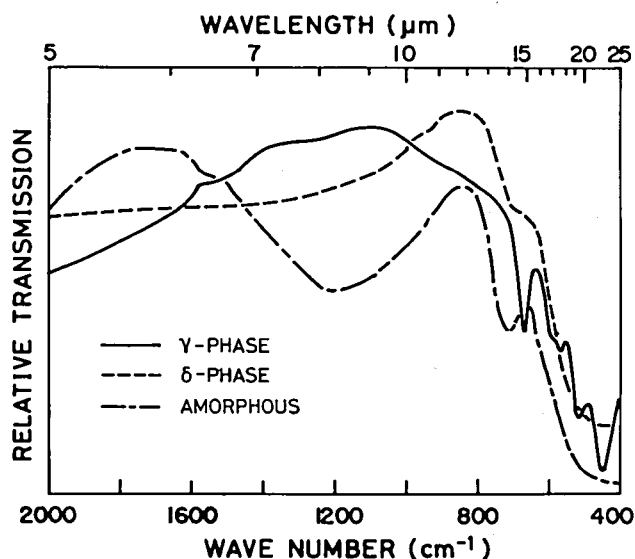


図 2.7 非晶質(amorphous), δ 相, 及び γ 相の $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ スパッタ膜の赤外線透過スペクトル(基板: Si)

の式を用いて計算した n は、非晶質膜の場合、2.55 であった。これは、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶の値、2.5476 とほぼ一致している。なお δ 相と r 相の膜は吸収が大きいので、上記の測定はできなかった。

次に、赤外領域における透過スペクトルを図 2.7 に示す。何れの膜も波長 $20\mu\text{m}$ 付近に広い吸収帯を有することがわかる。 r 相の膜では、この吸収帯中に数個のピークが現われており、これらは r 相固有の結晶構造に由来する格子振動モードに関するものと考えられる。

2.3 単結晶薄膜

2.3.1 作製方法

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 薄膜のエピタキシャル成長には、図 2.1 (a) に示した平行平板型高周波スパッタ装置を用いた。ただし、ターゲットのプリスパッタを可能にするため、アノードの窓にシャッターを取付けた。ターゲットは Bi_2O_3 (純度 99.8%) と TiO_2 (純度 99.9%) の粉末を混合、プレス成形した後、空气中 800°C で焼結したものを使用した。ターゲット組成は、化学量論比 ($6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) の他、 Bi 過剰 ($9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) 及び Ti 過剰 ($4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) としたものを用いた。基板となる $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶は、(110)面に平行に切り出し、 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ粉で鏡面研磨した。 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ のエッチング液として HCl 、 H_2O_2 、及び $5\text{mol}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を体積比 $5:5:1$ に混合したものが知られており、¹⁶⁾

表 2.5 スパッタ条件

ターゲット直径	30mm
ターゲット・基板間隔	25mm
スパッタリング・ガス	$\text{Ar} + \text{O}_2$ (1:1)
ガス圧	$5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$
高周波電力密度	$\sim 1 \text{ W/cm}^2$
磁界	100 G
基板温度	$350 \sim 550^\circ\text{C}$
成長速度	$\sim 0.5 \mu\text{m/h}$
膜厚	$1.5 \sim 4 \mu\text{m}$

これを用いて基板面のエッチングを試みた。しかし、エッチングを行わない場合に比べ、後述のエピタキシャル条件に差は認められず、むしろ基板面にうねりを生じるため、主にエッチングを行わずに実験を行なった。エピタキシャル成長の実験は、膜組成と結晶性の面で最も適切な条件を探すため、上述の 3 種のターゲットのそれぞれについて基板温度を種々変化させて行なった。

表 2.5 にスパッタ条件を示す。なお、実際のスパッタ蒸着に先立ち、約 30 分間のプリスパッタを行なった。

2.3.2 結晶構造と組成

得られた膜の結晶構造を X 線回折法と反射電子線回折法によって調べた。また膜の組成を X 線マイクロアナライザ (XMA) により測定した。

膜の結晶構造は、ターゲット組成および基板温度により種々変化することがわかった。図 2.

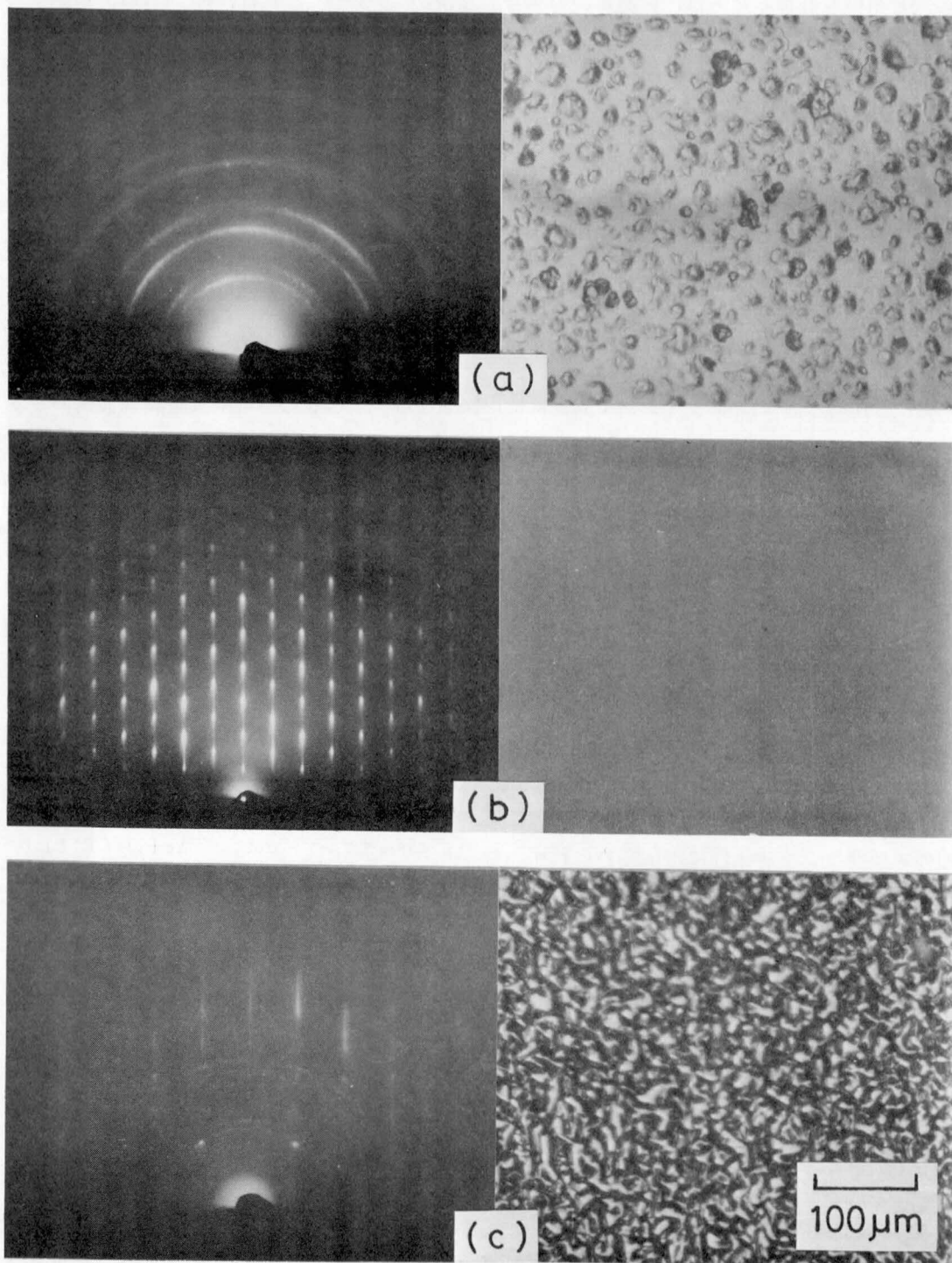


図 2.8 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ターゲットから作製したスパッタ膜の反射電子線回折像と表面の光学顕微鏡写真。基板温度：(a) 350°C, (b) 425°C, (c) 550°C

8は、 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ すなわち化学量論組成のターゲットを用い、基板温度350、425及び550℃で作製した膜の反射電子線回折像と、光学顕微鏡写真である。基板温度が350℃の場合、膜は2.2.2でも述べた δ 相の多結晶となっていることがわかった。この膜は暗褐色を呈しており、表面は顕微鏡写真からもわかるように結晶粒の成長が著しく、荒れた状態となっている。基板温度が425℃の場合には、回折像から明らかなように単結晶膜が得られており、その結晶構造は目的とする γ 相すなわちシレナイト構造となっている。この膜の結晶方位は基板と一致しており、エピタキシャル成長しているといえる。また、この膜は透明で表面は顕微鏡写真に示すように極めて平滑である。なお、X線回折法によって測定した膜の格子定数は、 10.18\AA であった。これは $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 単結晶について報告されている値、 $10.176\text{\AA}^{4)}$ とよく一致している。

次に、基板温度が550℃の場合には、回折像からわかるように、単結晶状態と多結晶状態が混在した膜となる。この回折像を解析すると、単結晶状態となっているのは γ 相の $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 、多結晶状態となっているのは斜方晶系に属する $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}^{17)}$ であることがわかった。この膜は黄色を呈しており、表面は顕微鏡写真に示すように、荒れた状態となっている。

以上に述べた結果を含めて、組成の異なる3種類のターゲットから種々の基板温度でスパッタして得た膜の結晶構造を図2.9にまとめて示す。本実験の範囲では図示のように、1) δ 相の多結晶、2) γ 相の多結晶、3) γ 相の単結晶、4) γ 相の単結晶と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の多結晶の混合した状態、の4種類の膜が形成された。目的とする γ 相単結晶が単一相として得られる基板温度は、ターゲット組成が $9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の場合には450～500℃、 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の場合には400～

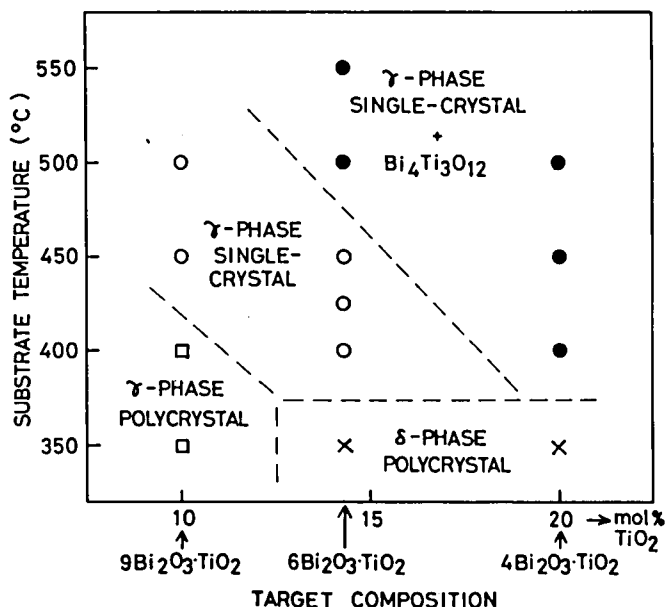


図2.9 ターゲット組成および基板温度とスパッタ膜の結晶構造の関係

450°Cであった。Bi不足の $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ターゲットからは単一相の膜は得られなかった。また、 $9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ターゲットから作製した単結晶膜は一応透明であるが、異常成長した結晶粒が散在しており、光導波の目的には適しないことがわかった。従って、最適の作製条件は、ターゲット組成が $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、基板温度が400~450°Cであるといえる。

化学量論比のターゲットを用いた場合も、基板温度が500°C以上になると $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶が混在するようになることは先に述べたとおりであるが、これは Bi_2O_3 が基板から再蒸発し、過剰となったTiが $\text{Bi}_4\text{TiO}_{12}$ として結晶化したためではないかと推測される。また、Bi過剰のターゲットでも基板温度が高い場合には γ 相の単結晶が得られているが、これもBiの再蒸発により膜組成が化学量論比に近づいたためと考え得る。これらの点を確認するため、種々の条件で作製した膜のBi/Ti組成比をXMAで測定した。組成比は $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ の焼結体を標準試料とし、それとの相対比較によって求めた。表2.6に各ターゲットから基板温度400°C及び500°Cで作製した試料の測定結果を示す。この結果からわかるように、基板温度が400°Cの場合にはターゲットと膜の組成比はほぼ一致しているが、500°Cになると膜中のBiが著しく減少している。これは500°C以上でBiの再蒸発が著しくなることを示しており、結晶構造についての結果とよく対応している。

表2.6 スパッタ膜中のBi/Ti原子比

基 板 温 度 (°C)	タ ー ゲ ャ ッ ト 組 成		
	$9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Bi/Ti=18)	$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Bi/Ti=12)	$4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Bi/Ti=8)
400	17.3	12.4	7.1
500	13.3	6.2	5.3

Takeiら¹⁸⁾は高周波スパッタ法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$ 薄膜の作製を試みており、この場合、基板温度を600°Cまで上げる必要があり、再蒸発によって不足するBiを補償するため、ターゲット組成はBi過剰の $0.8\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 0.2\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{12}$ とするのが最適であると報告している。この結果も本実験の結果と対応しているといえる。

2.3.3 光導波特性

前節に示した最適条件により作製した $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 単結晶膜を用いて光導波の実験を行なった。光源にはHe-Neレーザー(波長6328Å)を使用し、図2.10に示すように、ルチル(TiO_2)プリズムを用いて膜中へ光を導入した。図2.11に導波光の写真を示す。

プリズムによる薄膜光導入については、Tienら¹⁹⁾が理論的解析を行なっている。それによると、導波条件は次式で表わされる。

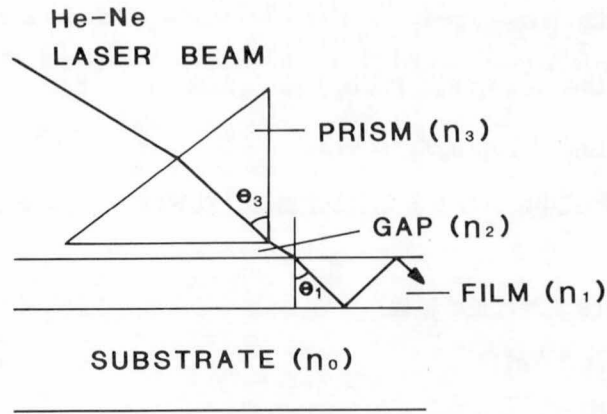


図 2.10 プリズムによる薄膜への光導入

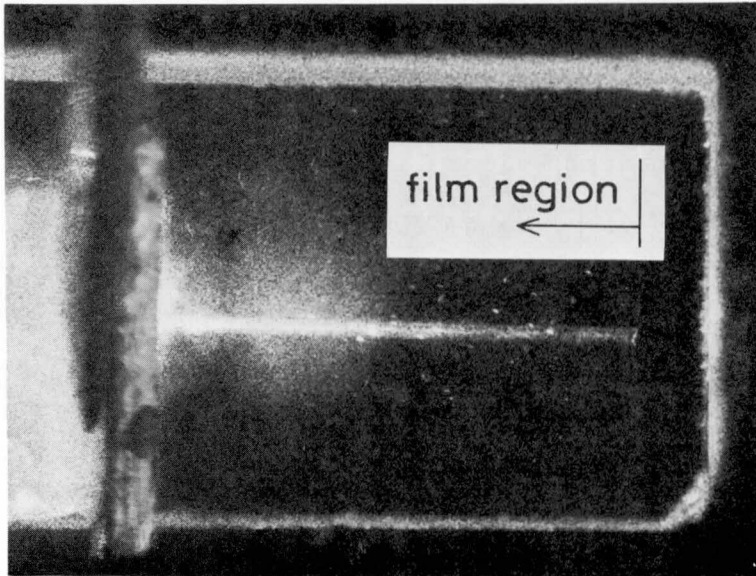


図 2.11 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 薄膜に導入された He-Ne レーザー光

$$b_1 W - \phi_{10} - \phi_{12} = m\pi \quad (2.4)$$

ここで b_1 は

$$b_1 = \sqrt{(kn_1)^2 - \beta^2}; \quad \beta = kn_1 \sin \theta_1 \quad (2.5)$$

で与えられ, また ϕ_{10} , ϕ_{12} は, TE モードに対しては

$$\phi_{10} = \tan^{-1}(p_0/b_1); \quad p_0 = \sqrt{|\beta^2 - (kn_0)^2|} \quad (2.6)$$

$$\phi_{12} = \tan^{-1}(p_2/b_1); \quad p_2 = \sqrt{|\beta^2 - (kn_2)^2|} \quad (2.7)$$

TMモードに対しては

$$\phi_{10} = \tan^{-1} [(n_1/n_0)^2 p_0/b_1] \quad (2.8)$$

$$\phi_{12} = \tan^{-1} [(n_1/n_2)^2 p_2/b_1] \quad (2.9)$$

で与えられる。以上の式中における各文字の定義は、以下のごとくである。

W：膜厚

m：モード次数(0 または正の整数)

θ_1 ：膜中での導波光入射角

n_0 ：基板の屈折率

n_1 ：膜の屈折率

n_2 ：プリズム・膜面間の空隙の屈折率

k：光の波数

すなわち、各定数とモード次数を与えると、(2.4)式を満たす θ_1 が定まり、スネルの法則

$$n_1 \sin \theta_1 = n_3 \sin \theta_3 \quad (2.10)$$

を用いて、導波時のプリズム中の入射角 θ_3 が求められる。ただし n_3 はプリズムの屈折率である。

膜厚 $3.9 \mu\text{m}$ の試料において観測された4つのTEモードに関する θ_3 の測定値を計算値と共に表2.7に示す。計算には $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 基板およびルチルプリズムの屈折率として、これまでに報告されている値： $n_0 = 2.5476^{4)}$ および $n_3 = 2.583^{20)}$ を用い、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 膜の屈折率を $n_1 =$

表2.7 光導波条件
(プリズム中の入射角, θ_3)

モード	測定値	理論値
TE ₀	84.0°	84.02°
TE ₁	83.3°	83.37°
TE ₂	82.3°	82.40°
TE ₃	81.3°	81.27°

2.570 とすると、表に示すように実験値とよく一致した結果が得られた。この $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 膜の屈折率は Ballman らが報告している値、2.5619 よりもわずかに大きい。

次に、導波光の伝搬損失を測定した結果について述べる。伝搬損失は、導波路からの散乱光を図2.11に示したように写真撮影し、フィルムの黒化度の位置による変化をマイクロ・デシントメーターで測定して求めた。なお、露光量とフィルム黒化度の関係は別途測定し、その結果を用いてデータを校正した。膜厚 $2.4 \mu\text{m}$ の試料を用い、TE₀ モードについて測定を行なった結果、伝搬損失は15 dB/cmであった。この値を他の光導波路材料の伝搬損失と比べると、Ti拡散 LiNbO_3 単結晶の1 dB/cm以下²¹⁾や、サファイア基板上的 ZnO 単結晶膜の8.4 dB/cm²²⁾ よりもかなり大きく、ガラス基板上的 ZnO 多結晶膜の20 dB/cm²³⁾ よりも小さい。すなわち、本実験

で得られた膜の伝搬損失は、単結晶膜としてはかなり大きいといえる。しかし、本実験の場合、基板面の研磨が不完全なために多数の欠陥が存在しており、導波光の散乱は主にこの欠陥部分から集中的に発生していることが観察された。従って基板の研磨状態を改善することにより、伝搬損失は著しく減少するものと思われる。

2.4 ま と め

本章では高周波スパッタ法によるシレナイト族化合物薄膜の作製をとりあげ、多結晶膜と単結晶膜について、その作製法と得られた膜の結晶性および基礎的な性質に関する検討を行なった。特に多結晶膜については、圧電素子への応用に主眼をおき、ガラスやSi基板上に良好な配向性薄膜を得るための条件を明らかにすると共に、得られた配向膜の圧電性を確認した。また単結晶膜については、薄膜光導波路への応用に主眼をおいた。すなわち $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 基板上に $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 薄膜をエピタキシャル成長させるための条件を検討し、得られた単結晶膜が光導波路として実用し得ることを明らかにした。

本章で得られた主な結果を列挙すると次のようになる。

(a) 多結晶薄膜について

- 1) ガラスおよびSi基板上にスパッタ蒸着したシレナイト族化合物薄膜の結晶構造は、基板温度 (T_s) により次のように変化することがわかった。
 $T_s < 150^\circ\text{C}$: 非晶質
 $150^\circ\text{C} < T_s < 350^\circ\text{C}$: δ 相
 $350^\circ\text{C} < T_s < 400^\circ\text{C}$: δ 相 + r 相 (シレナイト構造)
 $400^\circ\text{C} < T_s$: r 相
- 2) 種々のシレナイト族化合物のうち、特に $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ の場合、良好な配向性を示す r 相多結晶膜が得られることを見出した。配向軸は $[310]$ であった。
- 3) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ の場合も、ターゲット組成を化学量論比よりもややGe過剰とすることにより、 $[310]$ 配向膜が得られることを見出し、組成比が配向性に大きな影響を与えていることを明らかにした。
- 4) 配向性 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 薄膜について圧電性の存在を確認した。厚み振動に関する電気機械結合係数 k_t は $0.16 \sim 0.22$ で、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶と同等であった。
- 5) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ スパッタ膜の可視光吸収端は、非晶質: 510nm , δ 相: 620nm , r 相: 460nm であった。
- 6) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ スパッタ膜の赤外線吸収スペクトルを波長 $5 \sim 25\mu\text{m}$ の範囲で測定した結果、

非晶質, δ 相, γ 相, 何れの膜も $20\text{ }\mu\text{m}$ 付近にブロードな吸収を示すことがわかった。

(b) 単結晶膜について

- 1) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶基板上に $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 薄膜をエピタキシャル成長させるための条件を検討した結果, 化学量論組成のターゲットを用い, 基板温度 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ とした場合に最も良好な単結晶膜が得られることがわかった。
- 2) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ スパッタ膜の組成は, 基板温度が 500°C 以上になると Bi の再蒸発のため, ターゲット組成に比べ著しく Ti 過剰となることを明らかにした。
- 3) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 基板上の $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 単結晶膜は, 薄膜光導波路として機能することを確認した。
- 4) 光導波実験から求めた $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 単結晶膜の屈折率は 2.570 であった。 ($\lambda = 6328\text{ }\text{\AA}$)
- 5) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 光導波路の伝搬損失は, TE_0 モードに対し 15 dB/cm であった。この値は基板面の研磨状態を改善することにより低減し得ることを指摘した。

参 考 文 献 (第2章)

- 1) E. M. Levin and R. S. Roth: J. Res. Nat. Bur. Std. A68 (1964) 197.
- 2) S. C. Abraham, P. B. Jamieson and J. L. Bernstein: J. Chem. Phys. 47 (1967) 4034.
- 3) A. A. Ballman: J. Cryst. Growth 1 (1967) 37.
- 4) A. A. Ballman and H. Brown: J. Cryst. Growth 20 (1973) 251.
- 5) A. J. Slobodnik and J. C. Sethares: J. Appl. Phys. 43 (1972) 247.
- 6) P. V. Lenzo, E. G. Spencer and A. A. Ballman: Appl. Opt. 5 (1966) 1688.
- 7) E. L. Venturini, E. G. Spencer and A. A. Ballman: J. Appl. Phys. 40 (1969) 1622.
- 8) V. J. Silvestri, T. O. Sedgwick and J. B. Landermann: J. Cryst. Growth 20 (1973) 165.
- 9) T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa: J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 94.
- 10) T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa: J. Appl. Phys. 47 (1976) 2901.
- 11) T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa: J. Cryst. Growth 41 (1977) 151.
- 12) G. Gattow and H. Schröder: Z. Anorg. Allgem. Chem. 318 (1962) 176.
- 13) E. M. Levin and R. S. Roth: J. Res. Nat. Bur. Std. A68 (1964) 189.
- 14) L. I. Maissel and R. Glang: "Handbook of Thin Film Technology" (McGraw-Hill, New York, (1970) p. 15-16.
- 15) O. L. Anderson: "Physical Acoustics" (Academic Press, New York, 1965) Vol. IIIB, p. 80.
- 16) T. Iwasa: J. Appl. Phys. 47 (1976) 2746.
- 17) B. Aurivillius: Arkiv Kemi 1 (1949) 499.
- 18) W. J. Takei, N. P. Formigoni and M. H. Francombe: J. Vac. Sci. Tech. 7 (1970) 442.
- 19) P. K. Tien and R. Ulrich: J. Opt. Soc. Amer. 60 (1970) 1325.
- 20) W. L. Bond: J. Appl. Phys. 36 (1965) 1674.
- 21) M. Fukuma and J. Noda: Appl. Opt. 19 (1980) 591.
- 22) T. Shiosaki, S. Ohnishi, Y. Murakami and A. Kawabata: J. Cryst. Growth 45 (1978) 346.
- 23) P. K. Tien: Appl. Opt. 10 (1971) 2395.

第3章 ZnO圧電薄膜の作製とその性質

3.1 序

本章では、高周波スパッタ法による酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の作製をとりあげ、スパッタ装置の構成を含めた作製条件の検討結果を述べる。また、得られた膜の結晶性及び主として弾性表面波素子への応用の観点から見た基礎的な性質を明らかにする。

ZnOは化粧用白粉の原料として、また化学の分野では触媒として古くから知られている物質である。近年では電子写真の感光体や蛍光体の母材、あるいは非直線抵抗素子 (バリスタ) の材料として広く用いられ、また以下に述べるように圧電体としても、その有用性が注目されている材料である。

ZnOは約3.2eVのバンド・ギャップを有するⅡ-V族化合物半導体である。その結晶構造は六方晶系のウルツ鉱型 (点群 $6mm$, 空間群 $P6_3mc$) に属し、対称中心を持たないため圧電性を示す。表3.1はZnOの諸物性定数をまとめたものである。¹⁾ ZnOの圧電性の大きさを他の代表

表3.1 ZnOの特性¹⁾

点 群	$6mm$ (ウルツ鉱型)
空間群	$P6_3mc$
格子定数	$a=3.24265 \text{ \AA}$, $c=5.1948 \text{ \AA}$
昇華点	$1975 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$
硬 度	4 Mohs
弾性定数 (c_{ij}^E)	$c_{11}=2.096$, $c_{12}=1.205$, $c_{13}=1.046$ $c_{33}=2.106$, $c_{44}=0.423$, $c_{66}=0.445$ $(\times 10^{11} \text{ N/m}^2)$
圧電定数	$e_{15}=-0.480$, $e_{31}=-0.573$, $e_{33}=1.321$ (C/m^2)
比誘電率	$\epsilon_{11}^s=8.55$, $\epsilon_{33}^s=10.20$
密 度	$5.665 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
熱膨張係数	$\alpha_{11}=4.0$, $\alpha_{33}=2.1 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$
光透過域	$0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$
屈折率	$n_0=1.9985$, $n_e=2.0147 (\lambda=6328 \text{ \AA})$
電気光学定数	$r_{33}=2.6$, $r_{13}=1.4 (\times 10^{-12} \text{ m/V}, \lambda=6328 \text{ \AA})$
光弾性定数	$p_{11}=0.221$, $p_{12}=0.099$, $p_{31}=-0.089$ $p_{13}=-0.090$, $p_{33}=-0.263$ $p_{1331}=-0.061$, $p_{1313}=-0.061$

的な圧電体と比べると、例えば最も大きい数値を示す圧電定数(d 定数)は、 ZnO : $d_{33}=1.167$, LiNbO_3 : $d_{15}=6.8$,²⁾ LiTaO_3 : $d_{15}=2.6$,²⁾ 水晶: $d_{11}=0.231$ ³⁾(単位は 10^{-11}C/N)となり、 ZnO は LiTaO_3 に近い、充分に実用的な圧電性を有していることがわかる。また ZnO は半導体ではあるが、バンド・ギャップが大きいので、絶縁体とみなし得る高抵抗の結晶を得ることが可能であり、有効にその圧電性を利用することができる。しかも ZnO の誘電率は強誘電性圧電結晶にくらべて小さいので、高周波領域でも利用しやすい性質を持っていると考えられる。なお ZnO は $0.4\sim 2.5\mu\text{m}$ の波長範囲で透明であり、電気光学効果や音響光学効果を利用した、光学的な応用にも興味深いものがある。

ところで、 ZnO のバルク単結晶は水熱合成法によって得られることが知られている⁴⁾しかし、この方法によって得られる単結晶は最大でも数 cm^3 程度のものであり、実用上十分な大きさの単結晶を作製することは困難である。一方、 ZnO は反応性蒸着法⁵⁾やスパッタ法⁶⁻¹⁷⁾イオン・プレーティング法¹⁸⁾ クラスタ・イオンビーム蒸着法¹⁹⁾等により、種々の基板上に c 軸配向性の多結晶薄膜として形成し得ることが知られている。この c 軸配向性膜は、 ZnO 結晶の対称性すなわち c 軸の回転に対し等方的であることから、単結晶と等価な圧電性を示す。このため c 軸配向性 ZnO 薄膜は、高周波領域におけるバルク超音波の発生・検出を行なうトランスデューサ材料として注目され、主として1960年代に研究が進められた^{20, 21)}その後、バルク超音波素子よりも広い応用範囲を持つ弾性表面波(surface-acoustic-wave, 以下では単に表面波と記す)素子が注目されるようになると共に、 ZnO 薄膜は非圧電物質を基板とする表面波素子の材料として重要視され、薄膜作製と表面波素子への応用の両面から多くの研究が行なわれてきた^{9, 11, 17, 22-26)}更に、この ZnO 薄膜は光導波路材料としても有用であり、圧電性と音響光学効果の両者を利用した、表面波光変調素子などへの応用も試みられている²⁷⁾

また、 ZnO は基板にサファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)を用いた場合、CVD(chemical-vapor-deposition)法²⁸⁻³⁰⁾や、スパッタ法³¹⁻³³⁾により単結晶薄膜としてエピタキシャル成長させ得ることが知られている。この場合、表面波素子への応用の見地からは、サファイア基板の影響で音速が大きいこと、及び結晶粒界や表面の凹凸による表面波の散乱が少なく伝搬損失が小さいことから、高周波領域での実用性に大きな利点があると考えられる。また、光導波路材料としても光の伝搬損失が少なく、多結晶薄膜よりも優れていることが、これまでの研究で明らかにされている^{30, 32)}

以上述べたように、 ZnO 薄膜は圧電的および光学的な応用面で様々な特徴を持った材料であり、これまでに多くの研究がなされてきた。しかし、その作製法についてはまだ充分に確立されていない面がある。すなわち、 c 軸配向性多結晶膜については、各種の方式のスパッタ法が検

討されるなど、多くの試みがなされてきたが、多量の基板に均一な膜厚と良好な c 軸配向性を持つ ZnO 薄膜を再現性よく形成するという、量産性の面では未だ検討すべき点が残されていると思われる。また、サファイア基板上の単結晶膜については、これまで主として CVD 法が研究されてきたが、この場合平滑な膜面を得ることが難かしい、膜の電気抵抗が低い、などの問題点があった。また、この単結晶膜の特性評価についても、光学的応用の面からなされたものが多く、表面波特性、特に ZnO/サファイア構造の特徴が発揮される高周波領域における特性の評価は、ほとんどなされていなかった。

本章では以上のような従来の研究経過をふまえて、高周波スパッタ法による c 軸配向性多結晶、及び単結晶の ZnO 薄膜の作製法に関する実験的検討の結果を述べる。更に、得られた ZnO 膜の主として表面波素子への応用の立場から見た、基礎的な特性評価を行なう。特に多結晶膜については、同心半球型の電極構造を有するスパッタ装置による検討を行ない、前述の量産性の面での有効性を明らかにする。また単結晶膜については、通常の高周波スパッタ法と高周波マグネトロン・スパッタ法の比較を試み、得られた膜の圧電性と表面波の伝搬損失の点で、高周波マグネトロン・スパッタ法が優れていることを明らかにする。^{34, 35)}

3.2 c 軸配向性多結晶膜

3.2.1 作製方法

スパッタ法による c 軸配向性 ZnO 多結晶膜の作製は、1965 年に Wanuga⁶⁾ が直流 2 極スパッタ法による結果を報告して以来、多くの研究者により検討されてきた。これまでに検討されたスパッタ法の形式としては、上述の直流 2 極スパッタ法⁶⁻⁹⁾ 以外に、直流 3 極スパッタ法^{10, 11)} 高周波 2 極スパッタ法¹²⁻¹⁴⁾ 直流マグネトロン・スパッタ法^{15, 16)} 高周波マグネトロン・スパッタ法¹⁷⁾ など多くの種類がある。また、それぞれの方法において、ターゲット材質(金属 Zn か又は ZnO)、電極配置、基板配置などの点でも多様な試みがなされてきた。³⁶⁾ 現在までのところ、ZnO をターゲットとして用いる高周波 2 極スパッタ法または高周波マグネトロン・スパッタ法が、主として動作の安定性の面で評価され、一般的に用いられていると思われる。しかしながら、序で述べたような量産性の点に着目した研究は、これまでほとんどなされていなかった。本実験ではこの点に着目し、新たに同心半球型の電極配置を有する高周波スパッタ装置を製作して、c 軸配向性 ZnO 薄膜の作製を試み、その評価を行なった。

図 3.1 に本実験で用いた 2 種類の高周波スパッタ装置の電極配置を示す。(a) は比較のために用いた通常の平行板型 2 極スパッタ装置、(b) は新たに考案された同心半球型スパッタ装置である。後者では陰極(ターゲット)、陽極、及び基板ホルダが全て半球状に形成されており、

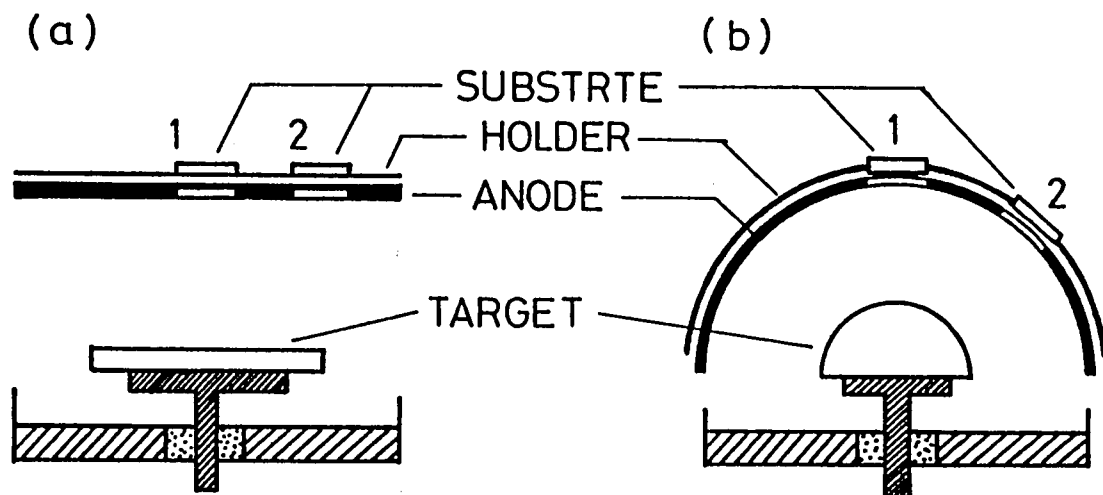


図 3.1 スパッタ装置の電極構造
(a) 平行平板型
(b) 同心半球型

これらが同心的に配置されている。使用したターゲットは ZnO の焼結体で、その直径は何れの装置についても、25 mm である。ターゲット表面と基板表面の間隔は、何れも 17 mm とした。基板には硼珪酸ガラスを用い、これを陽極に明けられた窓の背後に配置した。また、基板位置による膜の結晶性の変化を調べるため、図示の「1」及び「2」の基板位置を設定した。スパッタ蒸着は何れの装置についても、表 3.2 に示す条件で実施した。

3.2.2 結晶構造

図 3.2 に、平行平板型及び同心半球型装置により、基板位置「1」及び「2」で作製された ZnO 膜の X 線回折図形の代表例を示す。また図 3.3 は、同様の試料（基板位置は「1」）の反射電子線回折像である。これらの図からわかるように、平行平板型装置の基板位置「1」で作製された ZnO 膜では、 $[100]$ 、 $[001]$ 、 $[101]$ 及び $[110]$ 軸が混合し基板面に垂直に配向している。同じ装置で基板位置「2」の場合には、 $[001]$ 軸すなわち c 軸の配向性が強まるが、X 線回折図形にはまだ $[100]$ と $[101]$ のピークが認められ、完全な c 軸配向膜とはなっていない。これに対し、同心半球型装置で作製された ZnO 膜は、何れの基板位置でも良好な c 軸配向性を示している。また作製実験をくり返し行なった場

表 3.2 スパッタ条件

スパッタ・ガス	Ar + O ₂ (1:1)
ガス 圧	5×10^{-2} Torr
高周波電力	1~10 W
基板温度	50~250 °C
成長速度	0.1~1.0 $\mu\text{m}/\text{h}$

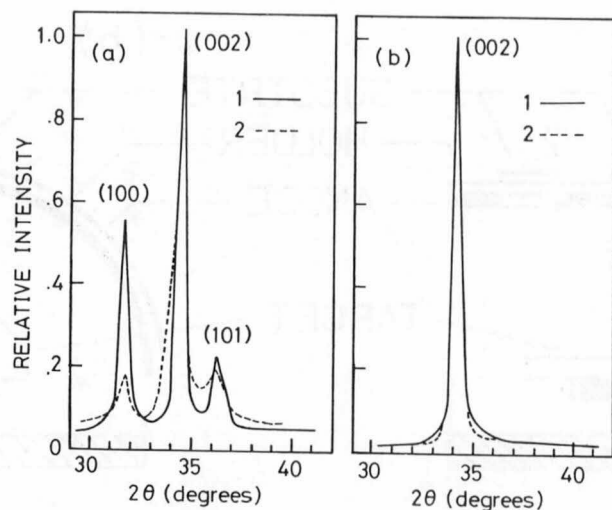


図 3.2 平行平板型装置 (a) および同心半球型装置 (b) で作製した ZnO 膜の X 線回折図形 (基板温度 100 °C, 成長速度 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$)

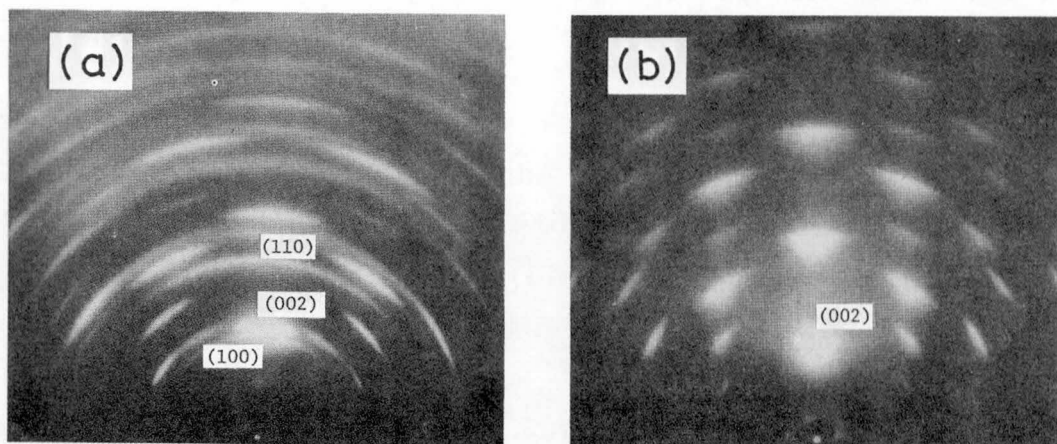


図 3.3 平行平板型装置 (a) および同心半球型装置 (b) で作製した ZnO 膜の反射電子線回折像 (基板温度 100 °C, 成長速度 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$)

合, 平行平板型装置では配向性がその都度変化する傾向が見られたが, 同心半球型装置では再現性よく良好な c 軸配向膜が得られることがわかった。

図 3.4 に同心半球型装置で作製した ZnO 膜における, 基板温度および成長速度と c 軸配向性の関係を示す。図中の○印と×印は c 軸配向性の良否を表わしており, X 線回折図形に [002], [004]……以外の回折ピークが全く見られない場合を○とした。この図からわかるように, 良好な c 軸配向膜を得るための基板温度条件と成長速度条件には互いに関係がある。すなわち基

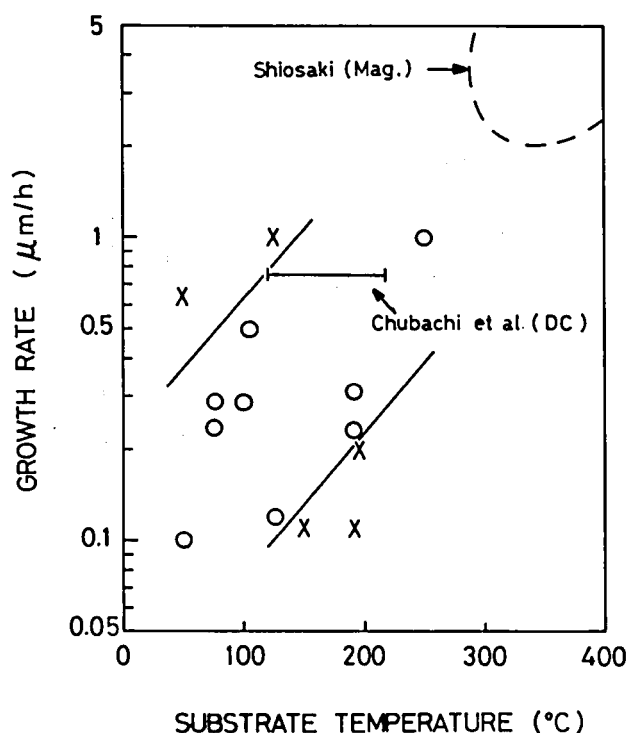


図 3.4 基板温度および成長速度と ZnO 膜の c 軸配向性の関係

板温度が高い程，c 軸配向膜の得られる成長速度範囲が高速側にずれる傾向がある。Chubachi ら³⁷⁾は基板側置型直流 2 極スパッタ法で成長速度が $0.75 \mu\text{m/h}$ の場合， $120 \sim 220^\circ\text{C}$ の基板温度範囲で良好な c 軸配向性 ZnO 膜が得られることを報告している。図中に示すように，この条件は本実験の結果とほぼ一致している。また Shiosaki¹⁷⁾は高周波マグネトロン・スパッタ法の場合，基板温度 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ，成長速度数 $\mu\text{m/h} \sim 10 \mu\text{m/h}$ 程度の条件で良好な c 軸配向性 ZnO 膜を得ており，この条件も本実験の結果の延長上にあると考えられる。従って，c 軸配向膜作製のための基板温度と成長速度の条件に関しては，スパッタの方式の違いは本質的な影響を与えていないように思われる。

図 3.5 は同心半球型装置で作製された ZnO 膜の断面を示す SEM 写真で，c 軸配向性を反映した柱状構造が，明瞭に観察される。図 3.6 は同心半球型装置で作製された ZnO 膜の X 線ロッキング・カーブ³⁸⁾で，これにより，基板面に対する c 軸の角度分布がわかる。この分布は，ほぼガウス分布とみなすことができ，その標準偏差 σ は図中に示すとおり 2.5° となっている。皆方ら³⁸⁾は， σ が約 6° 以下であれば，膜の圧電性の低下はほとんどないことを示しており，本実験で得られた ZnO 膜は，実用上十分に良好な c 軸配向性を有しているといえる。なお，X 線回折法で求めた c 軸配向性 ZnO 膜の格子定数 c は， $5.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$ であった。これは ZnO 粉末につ

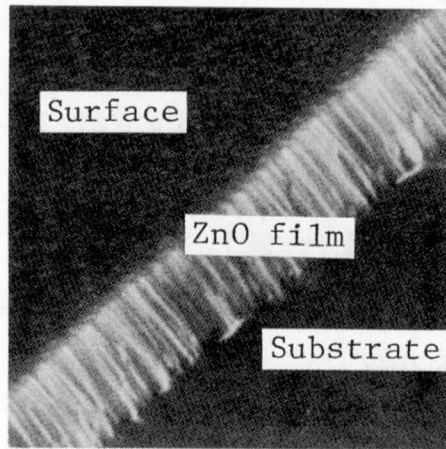


図 3.5 ZnO スパッタ膜断面の SEM 写真
(膜厚約 $2\mu\text{m}$)

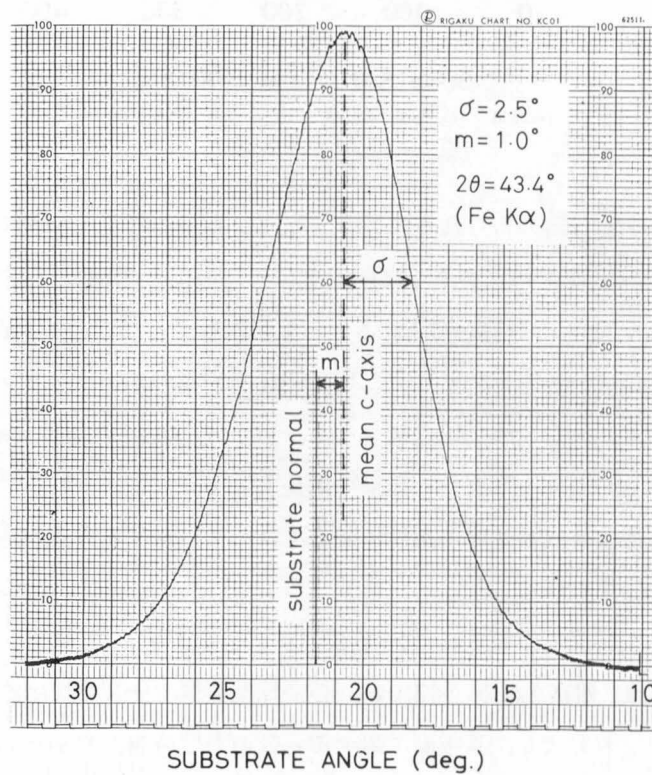


図 3.6 ZnO スパッタ膜の X 線 ロッキング・カーブ

いての標準値³⁹⁾ 5.205 \AA に比べ、約 0.5 % 大きい値である。

ここで、上述のように同心半球型装置の場合、基板位置にかかわらず、良好な c 軸配向膜が得られる原因について考察する。本装置の場合、スパッタ蒸発した粒子が基板に入射する角度の分布は、平行平板型装置の場合に比べて少なく、かつその角度はどの基板位置でもほぼ基板面に垂直であることが、ターゲットの形状と基板の配置状態から推測される。従って本装置では、スパッタ粒子がビーム状となって基板面に垂直に入射し、良好な c 軸配向膜の成長をうながすと考えられる。Minakata⁸⁾ は平板状ターゲットを用いた直流スパッタ法において、基板をターゲットの側方に置いた場合に良好な c 軸配向性 ZnO 膜が得られること、及びその場合に基板の角度を変えると、それにつれて c 軸の向きが変化することを報告している。この結果は上述の推測を裏付けるものといえる。また本実験において、平行平板型装置で基板をターゲット中心から離れた位置「2」に置いた場合に、c 軸配向性が若干改善されるという結果も、上記の推測に適合している。

なお、c 軸配向の均一性に加えて、同心半球型装置ではその構造から予想されるように、得られた ZnO 薄膜の膜厚分布も平行平板型装置に比べて著しく改善されることがわかった。

3.2.3 量産性の検討

以上に述べた実験は、極めて小規模の装置により行なわれたものであるが、量産性の検討を行なうため、大幅に規模を拡大した装置を試作し、実験を行なった。

図 3.7 に量産用に設計された同心半球型高周波スパッタ装置の構造を示す。この装置の構成は、前述の同心半球型装置と基本的には同様であるが、ZnO ターゲットの直径は 70 mm、基板ホルダー（陽極を兼ねる）の直径は 220 mm に、それぞれ拡大されており、 $25 \times 25 \text{ mm}^2$ の基板を

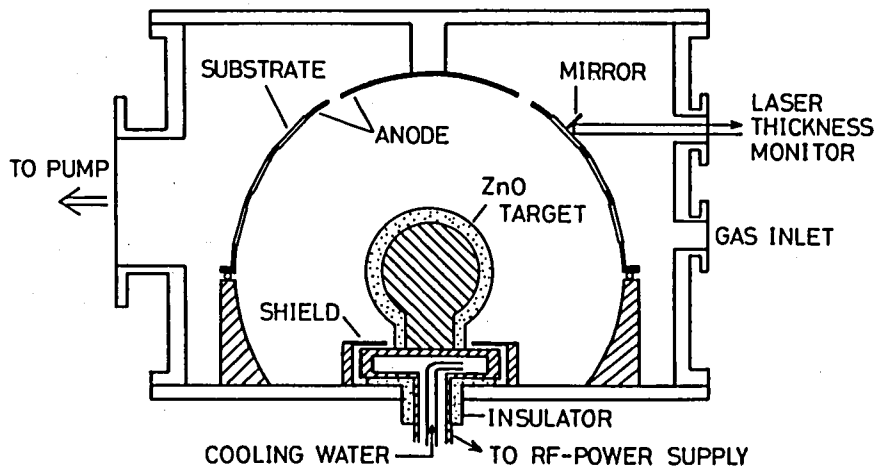


図 3.7 量産用同心半球型スパッタ装置

60枚装填することができる。また、膜厚分布を更に改善するため、基板ホルダーはターゲットのまわりを回転させることができるようになっている。スパッタ蒸着中の膜厚は、He-Neレーザー光の干渉を利用してモニターし、所要の膜厚を精度よく得ることができる。本装置の代表的な動作条件を表3.3に示す。この条件により、前述の同心半球型装置の場合と同様の良好なc軸配向性ZnO膜が、何れの基板位置においても再現性よく形成することができた。膜分布は、同一ロット内の全ての基板について、 $\pm 1\%$ 以下の優れた均一性を示した。

3.2.4. 弾性表面波特性

ここでは、前節で述べた同心半球型スパッタ装置によって作製された、c軸配向性ZnO膜の基本的な表面波特性の評価を行なう。

圧電体薄膜を用いた表面波トランスデューサとしては、図3.8に示すように、交叉指電極

表3.3 量産用スパッタ装置におけるスパッタ条件

スパッタ・ガス	Ar + O ₂ (1:1)
ガス圧	$3 \sim 4 \times 10^{-2}$ Torr
高周波電力	400 ~ 800 W
基板温度	100 ~ 220 °C
成長速度	0.3 ~ 0.7 $\mu\text{m}/\text{h}$

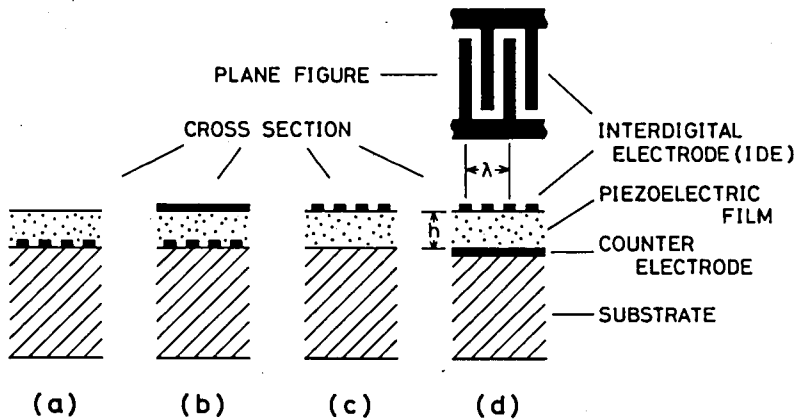


図3.8 薄膜表面波トランスデューサの構造

(interdigital electrode, IDE) の位置 (薄膜表面または薄膜と基板の界面)、及び対向電極 (counter electrode, C. E.) の有無により、4種類の電極構成が考えられる。図3.9にKinoら⁴⁰⁾によって計算された、これら4種類の電極構成に対する表面波等価電気機械結合係数(k^2)の膜厚/波長比(h/λ)依存性を示す。ここで圧電薄膜は、表面がc面に平行な状態のZnO、基板は熔融石英である。ZnOはc面内で異方性を持たないため、この計算結果はc軸配向性ZnO膜の場合と等価である。なお結合係数 k^2 は、IDEの位置に導体層がある場合とない場合の表面波位相速度(V_p)の差(ΔV_p)から、 $k^2 = 2 \cdot \Delta V_p / V_p$ として求めた値である。この図からわかるように、電極構成が(b)と(d)の場合、 h/λ が非常に小さい領域で k^2 の値にピークが現われ

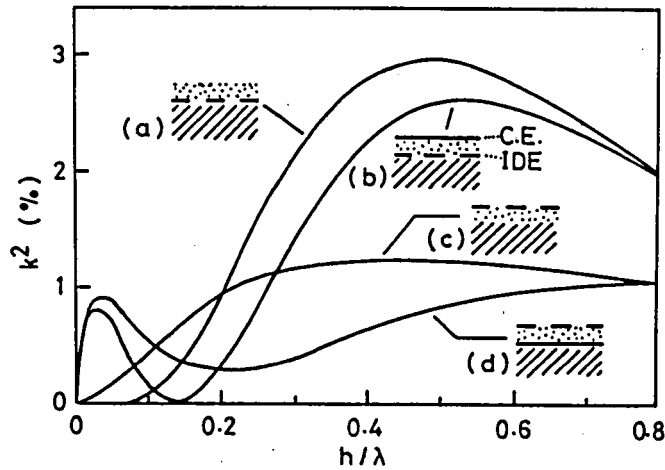


図 3.9 石英基板上の c 軸配向性 ZnO 膜に対する結合係数の h/λ 依存性

る。そのピーク値は、 $0.8 \sim 0.9\%$ であるが、これは通常の表面波素子への応用上、十分な値であると考えられる。このように h/λ が小さい領域で実用的な大きさの結合係数が得られることは、周波数の低い、すなわち波長の長い表面波を利用する素子においても、ZnO 膜の作製に要する時間が著しく長くなることを避けられるため、実用上極めて有利である。また、電極構成 (b) と (d) を比べると、(b) では IDE が膜と基板の界面に埋めこまれ、かつ膜表面が導体層で完全に覆われているため、信頼性の点で (d) よりも優れていると考えられる。以上のような点から、本実験では (b) の電極構成に注目し、結合係数の測定を行なった。測定に用いた IDE は周期 $55\mu\text{m}$ 、交叉幅 2.8mm 、対数 16 の正規型のものである。結合係数 k^2 は、Smith の等価回路 (in-line model) による式⁴¹⁾

$$k^2 = \pi^2 f_0 C_T R_a / 2N \quad (3 \cdot 1)$$

を用いて算出した。ここで、 f_0 、 C_T 、 R_a 、 N は、それぞれ IDE の共振周波数、静電容量、共振周波数における放射抵抗、対数である。なお本実験の条件では $k^2 N \ll 1$ であるので、cross-field model による計算結果との差はほとんどない。

図 3.10 は、種々の膜厚を有する ZnO 膜の結合係数を h/λ に対してプロットしたものである。ただし、結合係数は k で表示してある。ZnO 膜は前節で示した量産用同心半球型スパッタ装置により、硼珪酸ガラス基板上に作製したものである。図中の曲線は計算値を示す。ただし、計算に用いた基板の物性定数は、実験に用いたガラスとほぼ同様の組成を持つパイレックス・ガラスのものである。⁴²⁾ 測定値の h/λ 依存性は、計算値と同様の傾向を示している。得られた結

合係数の最大値は、 $h/\lambda = 2.2\%$ における $k = 8\%$ で、これは計算値の約90%にあたる。また、同一膜厚における k のばらつきは、ほぼ5%以下で、良好な再現性が得られていることがわかる。

次に、ZnO/ガラス構造における表面波位相速度について述べる。一般に、層状構造基板を伝搬する表面波の位相速度 (V_p) は h/λ に対して分散性を示す。本実験に用いた硼珪酸ガラス基板自体の V_p は約3200m/sで、ZnO自体の V_p (約2700m/s) よりも大きいため、ZnO/ガラス構造における V_p は、 h/λ の増加と共に減少し、次第にZnO自体の V_p の値に近づくと考えられる。図3.11は、 k^2 の測定に用いたものと同様の試料について測定した V_p の h/λ 依存性である。 V_p の値は、IDEの共振周波数 f_0 と表面波波長 λ (IDEの周期) から $V_p = f_0 \lambda$ として求めた。 h/λ の小さい領域で測定を行なっているため、 V_p は h/λ の増加に対し、ほぼ完全に直線的に減少している。この範囲内で、 V_p と h/λ の関係は、

$$V_p = 3210 \{ 1 - 1.126 \times (h/\lambda) \} \quad (3.2)$$

と表わすことができる。また、膜厚の変化率

$\Delta h/h$ と、位相速度の変化率 $\Delta V_p/V_p$ の関係は、大きな結合係数の得られる $h/\lambda = 2 \sim 3\%$ の付近では、

$$\Delta V_p/V_p \approx 0.03 (\Delta h/h) \quad (3.3)$$

となる。量産用同心半球型スパッタ装置における膜厚分布は、前節で述べたように $\pm 1\%$ 以下であるが、これを上式により位相速度のばらつき、すなわち中心周波数のばらつきに換算すると、 $\pm 0.03\%$ 以下の極めて小さな値になる。通常の圧電単結晶基板を用いた表面波素子における中心周波数のばらつきとしては、例えば $\pm 0.06\%$ 程度の値が報告されている。⁴³⁾ これは、電極

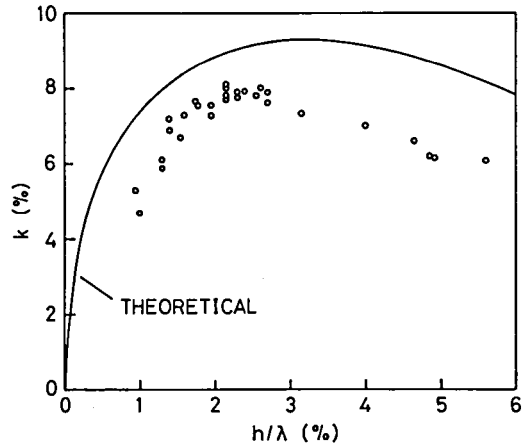


図 3.10 ZnO/ガラス構造における結合係数の h/λ 依存性

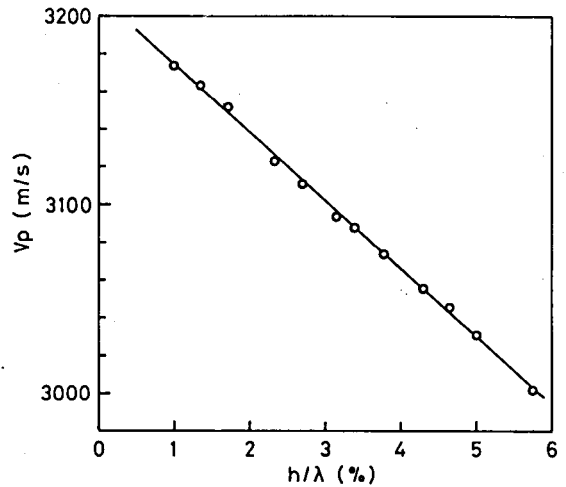


図 3.11 ZnO/ガラス構造における表面波位相速度の h/λ 依存性

パターンの誤差などによるばらつきも含めた数値であり、単純な比較はできないが、同心半球型スパッタ装置で作製した ZnO 膜の場合、膜厚分布に起因する中心周波数のばらつきは、無視できる量であるといえる。

次に、ZnO/ガラス構造における表面波伝搬損失の、種々の周波数における測定結果を表 3.4 に示す。伝搬損失は、伝搬距離の異なる表面波遅延素子を数種類作製し、それらの挿入損失の差から決定した。通常、表面波の伝搬損失は、
 ほぼ周波数の 2 乗に比例することが知られている
 が、⁴⁴⁾本実験の結果では、57 MHz 及び 98 MHz の場合、何れも 4 dB/cm の等しい値が得られた。これは、98 MHz での測定の場合、膜厚が薄いため結
 品粒径が小さく、表面も平滑になっており、これが周波数の効果を相殺しているためと考えられる。

表 3.4 ZnO/ガラス構造の表面波伝搬損失

周波数 (MHz)	膜厚 (μm)	波長 (μm)	膜厚/波長	伝搬損失 (dB/cm)
57	1.7	55	0.03	4
98	1.0	32	0.03	4
650	1.7	4	0.43	80

650 MHz における測定は、57 MHz の場合と同じ膜厚で行なわれているが、伝搬損失は大幅に増加し、約 80 dB/cm となった。57～98 MHz での伝搬損失の値 4 dB/cm は、通常の圧電単結品の値（例えば LiNbO₃ では 1 GHz で約 3 dB/cm⁴⁴⁾）に比べて大きい
 が、応用上特に問題となる数値ではない。従って、この ZnO/ガラス構造は、VHF 帯表面波素子の基板として実用し得るものであるといえる。しかし UHF 帯における伝搬損失は、上述のよう
 にかかなり大きく、実用上問題となると考えられる。

次に、ZnO/ガラス構造における表面波伝搬遅延時間の温度係数 (temperature coefficient of delay, TCD) について述べる。ZnO 自体の TCD は約 30 ppm/°C であるが、⁴⁵⁾ 本実験の場合 h/λ が小さいため、ガラス基板の温度特性が大きく影響する。ここでは、基板として溶融石英および各種の硼珪酸ガラスを用い、TCD への影響を調べた。表 3.5 に、使用したガラスの組成を示す。図 3.12 は、これらの基板を用いて作
 製した表面波フィルタにおける中心周波数の温度特性である。TCD は、この特性の傾きとして求められる。この図からわかるように、
 温度特性はガラスの組成によって、大幅に変化する。最も良好な温度特性は、「B」ガラスを用いた場合に得られ、そのときの TCD は約 15 ppm/°C となった。更に細かくガラス組成を調整することにより、零温度特性を実現

表 3.5 ガラス組成 (重量%)

成分 \ ガラス	A (石英)	B	C	D	E
SiO ₂	100	66	65	65	69
B ₂ O ₃	0	9.5	8	6.5	3
M ₂ O	0	6	13	14	15
M'O	0	12	2	8	12
そ の 他	0	6.5	12	6.5	1

M: 1 価金属, M': 2 価金属

することも可能であると考えられる。

3.3 単結晶薄膜

3.3.1 作製方法

スパッタリング法によるZnO薄膜のサファイア基板上へのエピタキシャル成長については、直流3極スパッタ法を用いたRozgonyiら³¹⁾、高周波2極スパッタ法を用いたParadisら³²⁾及び高周波マグネトロン・スパッタ法を用いたShiosakiら³³⁾の結果が、これまでに報告されている。しかし、これらの報告では、得られた膜の表面波特性に関しては、ほとんど

触れられていない。ここでは、作製方法による膜の表面波特性の違いを明らかにするため、通常の高周波2極スパッタ装置（以下2極スパッタ装置と記す）と高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ装置（以下マグネトロン・スパッタ装置と記す）の両者により、ZnO単結晶薄膜の作製を試みた。エピタキシャル成長の可能なサファイア基板の面としては、(0001)面と(01 $\bar{1}2$)面が知られているが、ここでは、3.3.4で述べるように、より優れた表面波特性が得られる(01 $\bar{1}2$)面を主として検討した。ただし、2極スパッタ装置による実験では、(0001)面も併用した。

実験に用いた2極スパッタ装置とマグネトロン・スパッタ装置（日電アネルバ、SPF-210H）の概略を、それぞれ図3.13と図3.14に示す。何れも平行平板型の構成をとっており、基板はターゲット中央部分に対向して配置した。前者の装置では、ソレノイドコイルにより、約100 Gaussの直流磁界を印加し、放電プラズマの集束を図った。後者の装置では、ターゲットの裏側に配置された永久磁石により、最大約300 Gaussの磁界が、ターゲット表面にほぼ平行に印加されている。このため、放電プラズマは、ターゲットの表面付近に集中して発生す

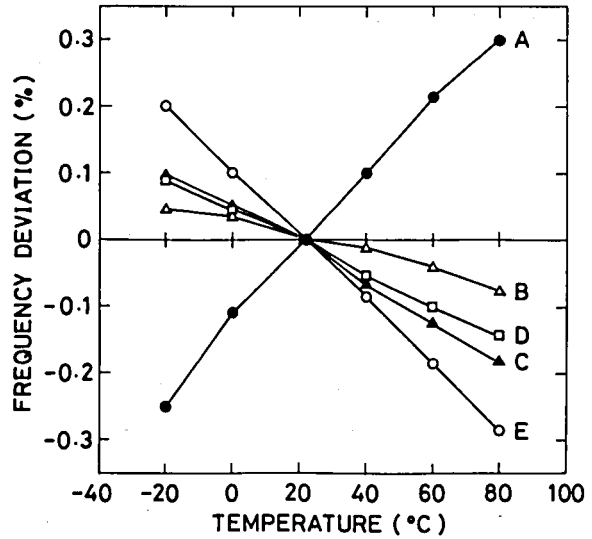


図 3.12 中心周波数温度特性

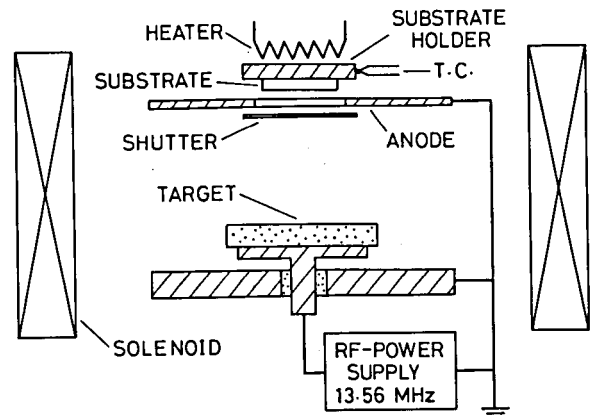


図 3.13 高周波2極スパッタ装置

る。

ターゲットには無添加および Li_2CO_3 を 0.5～2.0 mol % 添加した ZnO の焼結体を用いた。 Li_2CO_3 の添加は、 ZnO 薄膜の電気抵抗を上げるためである。なお、添加した Li_2CO_3 はターゲットの焼成中に分解して Li_2O となっているものと思われる ($\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$)。基板に用いた (0001) 面および (01 $\bar{1}$ 2) 面のサファイアは、チョクラスキー法で作製されたもので、表面は鏡面研磨されたものを特にエッチング処理することなく、そのまま使用した。

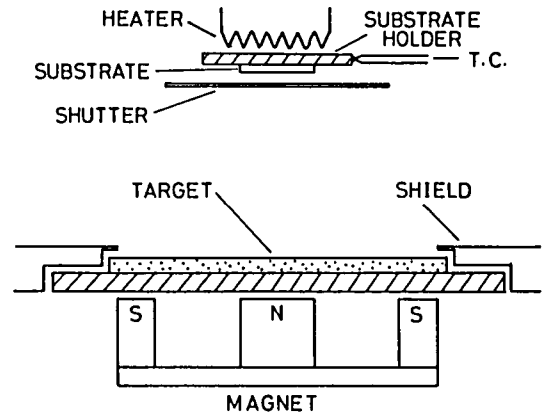


図 3.14 高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ装置

良好な単結晶膜が得られる条件を明らかにするため、種々の基板温度および成長速度でスパッタ蒸着の実験を行なった。表 3.6 に、スパッタの諸条件をまとめて示す。基板温度は、基板

表 3.6 スパッタ条件

	2 極 ス パ ッ タ 法	マグネトロン・スパッタ法
ターゲット直径	30 mm	85 mm
ターゲット・基板間隔	25 mm	50 mm
スパッタ・ガス	$\text{Ar} + \text{O}_2 (1:1)$	$\text{Ar} + \text{O}_2 (1:1)$
ガス圧	5×10^{-2} Torr	$5 \sim 10 \times 10^{-3}$ Torr
高周波電力	1～10 W	25～200 W
基板温度	400～600 °C	180～480 °C
成長速度	0.04～0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$	0.1～2.2 $\mu\text{m}/\text{h}$
膜厚	0.6～2.8 μm	0.9～2.4 μm

ホルダーに取付けたクロメル・アルメル熱電対で測定した。また成長速度は、蒸着後の膜厚から求めた。実際のスパッタ蒸着は次のような手順で行なった。

- 1) 基板を加熱したトリクロルエチレン中で超音波洗浄する。
- 2) 洗浄後、直ちに基板をスパッタ室内に装填し、真空引きを開始する。
- 3) 所定の温度まで基板を加熱する。
- 4) 真空度が 1×10^{-6} Torr 以下になった後、Ar 及び O_2 ガスを導入し、所定のガス圧に設定

する。

5) 所定の高周波電力で、約 30 分間プリスパッタを行なう。

6) シャッタを開き、スパッタ蒸着を開始する。

3.3.2 結晶構造

種々の条件下で、サファイア基板上に作製した ZnO 膜の結晶構造を、主として反射電子線回折法により調べた。その結果を、2 極スパッタ法とマグネトロン・スパッタ法の場合に分けて以下に述べる。

(a) 2 極スパッタ法の場合

図 3.15 は、無添加のターゲットを使用し、2 極スパッタ法で基板温度を 600 °C とした場合に得られた、ZnO 膜の反射電子線回折像と、表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。この図で (a), (b) は、それぞれ基板が (0001) 面, (01 $\bar{1}2$) 面の場合で、成長速度は何れも 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。回折像からわかるように、これらの膜は何れも単結晶となっている。また、これらの膜は無色透明であり、SEM 写真に示すように表面も極めて平滑となっている。基板と膜の結晶方位の関係は、

$$(0001) \text{ ZnO} // (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3, [11\bar{2}0] \text{ ZnO} // [10\bar{1}0] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

及び

$$(11\bar{2}0) \text{ ZnO} // (01\bar{1}2) \text{ Al}_2\text{O}_3, [0001] \text{ ZnO} // [0\bar{1}11] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

であった。これらの関係は、これまでに報告されている結果と一致している。図 3.15 (c), (d) は、同じ基板温度で成長速度を大きくした場合の結果である。(c) は (0001) 面基板、成長速度 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ の場合で、RED パターンには、表面に垂直な方向に、(0002), (0004); …… のスポットが見られるが、電子ビーム入射方向を変化させても、(a) のような単結晶を示す回折像は観測されなかった。従って、この膜は c 軸配向性の多結晶膜と考えられる。この膜は SEM 写真からわかるように、数 1000 Å から 1 μm 程度の大きさの結晶粒からなっており、目視では白濁した状態である。次に、(d) は (01 $\bar{1}2$) 面基板、成長速度 0.44 $\mu\text{m}/\text{h}$ の場合で、回折像には (b) と同じ単結晶状態を示すスポットの他に、不規則なスポットやリング状の回折像が現われており、単結晶の部分と多結晶の部分が混在しているものと考えられる。SEM 写真でも単結晶になっていると思われる平滑な面と、様々な方向を向いて成長した結晶粒が集まった部分が混在していることが観察され、回折像とよく対応している。

図 3.16 は、(01 $\bar{1}2$) 面基板を用い基板温度を 400 °C に下げた場合の結果である。成長速度が 0.04 $\mu\text{m}/\text{h}$ の場合には (a) に示すように単結晶膜が得られるが、0.35 $\mu\text{m}/\text{h}$ の場合には (b)

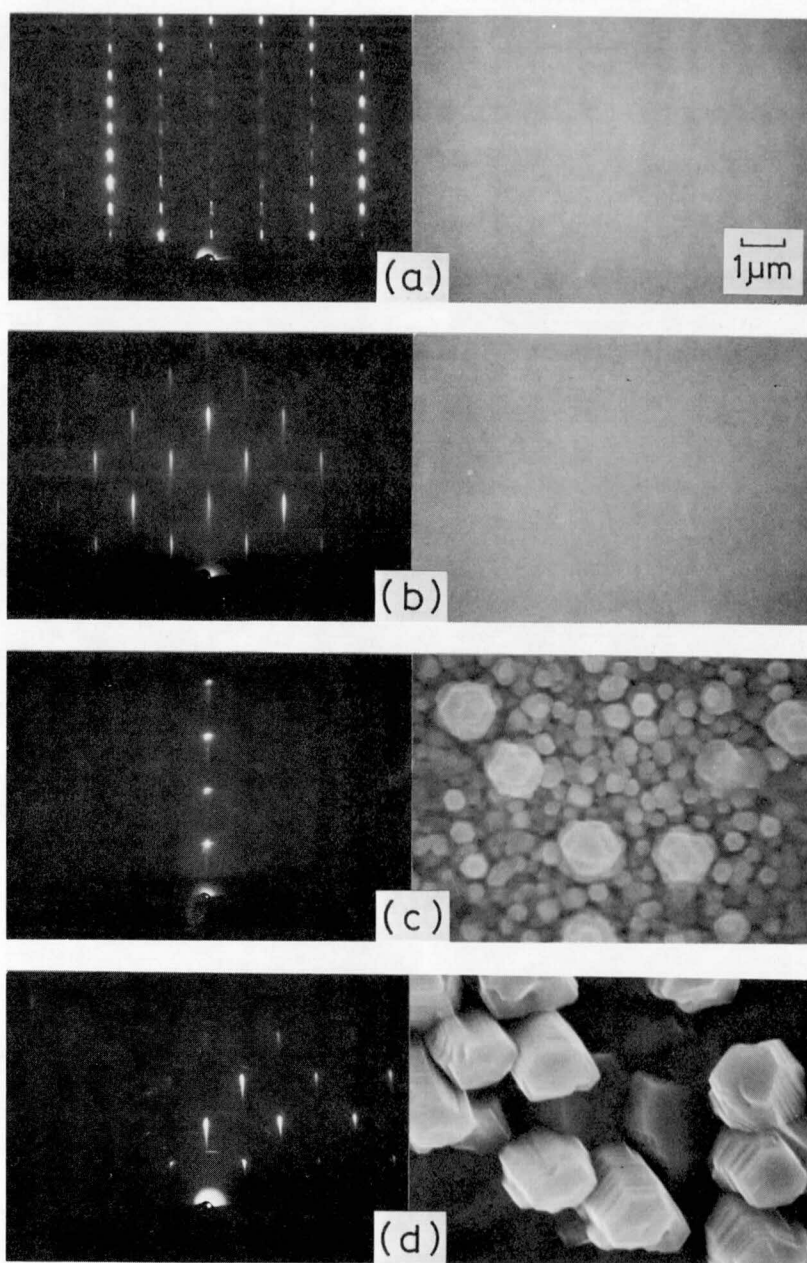


図 3.15 2極スパッタ法により作製した ZnO 膜の反射電子線回折像と SEM 写真。基板温度：600 °C
 (a) 基板方位：(0001)，成長速度：0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$
 (b) " (01 $\bar{1}2$)，" 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$
 (c) " (0001)，" 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$
 (d) " (01 $\bar{1}2$)，" 0.44 $\mu\text{m}/\text{h}$

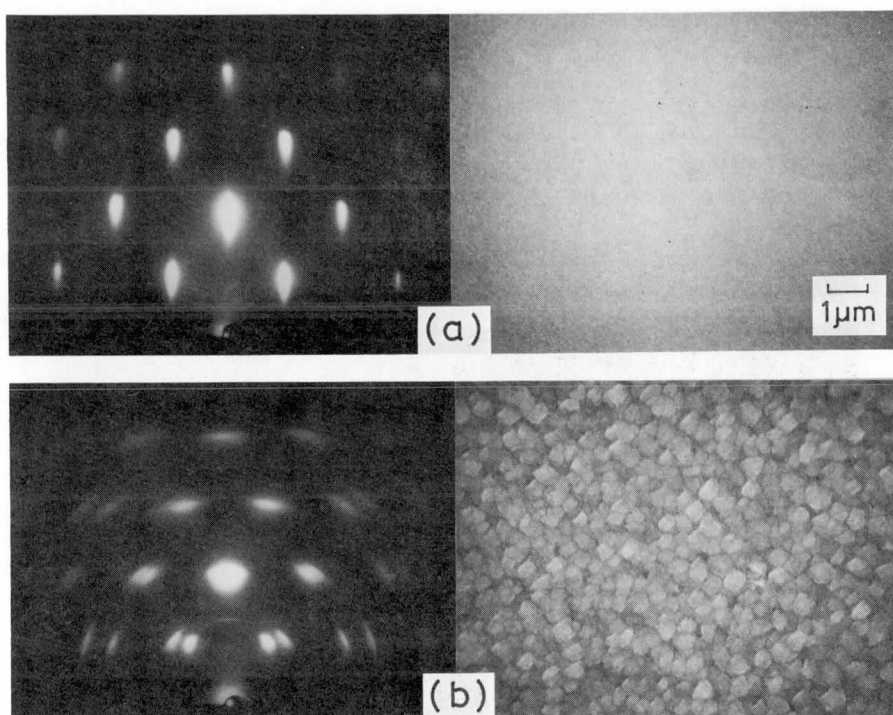


図 3.16 2 極スパッタ法により作製した ZnO 膜の反射電子線回折像と SEM 写真。基板方位: $(01\bar{1}2)$, 基板温度: 400°C
 (a) 成長速度: $0.04 \mu\text{m/h}$
 (b) " $0.35 \mu\text{m/h}$

に示すように a 軸 ($[11\bar{2}0]$ 軸) 配向の多結晶膜となる。

以上に述べた結果を含め、種々の基板温度、成長速度で作製した ZnO 膜の結晶構造を図 3.17 にまとめて示す。図中の実線は、単結晶膜の得られる限界を示しており、この線よりも成長速度の大きい領域では、膜は多結晶となる。この限界は (0001) 面基板の場合、 $(01\bar{1}2)$ 面基板に比べてやや低成長速度側にずれている。また、 $(01\bar{1}2)$ 面基板についての結果から明らかなように、基板温度が高い程、高成長速度で、単結晶成長が可能であるという傾向があり、結晶成長について一

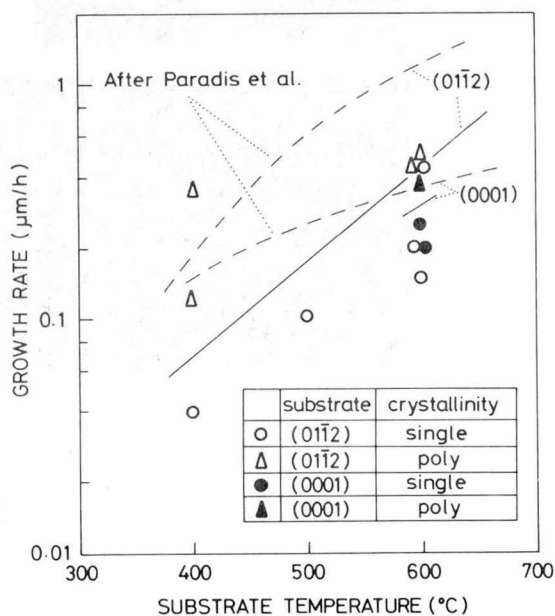


図 3.17 作製条件と結晶構造の関係 (2 極スパッタ法)

般に知られている傾向と一致している。図中に示した点線は、高周波2極スパッタ法を用いたParadisら³²⁾が報告している単結晶成長の限界であり、本実験の結果よりも、やや高成長速度側に寄っている。これは、Paradisらの用いた装置ではターゲット及び基板に垂直に、約1000 Gaussの強い磁界(本実験では100 Gauss)が印加されていることによる効果ではないかと思われる。すなわち彼等は磁界の効果として、ターゲットから発生する高速の2次電子の基板への入射量を減らす効果を指摘しており、これが単結晶成長の条件に影響を与えているものと考えられる。この点については、マグネトロン・スパッタ法の効果とも関連づけて後に詳しく述べる。

以上は、無添加のZnOをターゲットとした場合の結果であるが、 Li_2CO_3 を添加した場合も、単結晶成長の条件に大きな違いは認められなかった。ただし、添加量が増えるにつれて、膜の表面がやや荒れる傾向が見られた。

(b) マグネトロン・スパッタ法の場合

マグネトロン・スパッタ法による作製実験では、 $(01\bar{1}2)$ 面の基板のみを使用した。図3.18

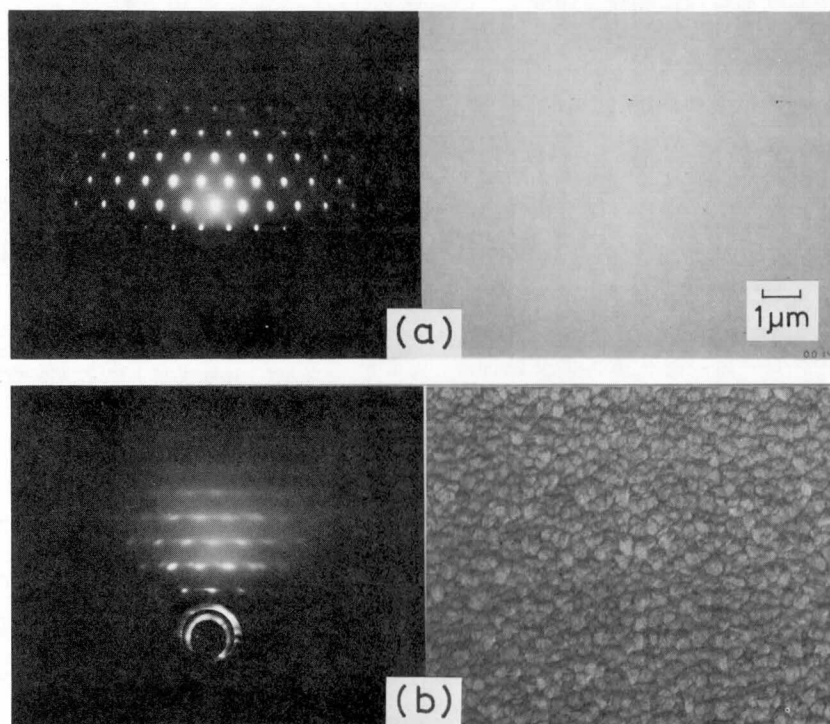


図 3.18 マグネトロン・スパッタ法により作製した ZnO 膜の反射電子線回折像と SEM 写真
基板方位： $(01\bar{1}2)$

(a) 基板温度： 300°C ，成長速度： $0.3\ \mu\text{m}/\text{h}$

(b) " "： 230°C ， " "： $2.2\ \mu\text{m}/\text{h}$

(a)は基板温度 300 °C, 成長速度 0.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ で無添加のターゲットから作製した ZnO 膜の反射電子線回折像と表面の SEM 写真である。回折像からわかるように, 完全な単結晶膜が得られており, 膜面も極めて平滑となっている。基板と膜の結晶方位の関係は, 先に示した 2 極スパッタ法の場合と同様であった。次に, 基板温度 230 °C, 成長速度 2.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ の場合の結果を図 3.18 (b) に示す。この場合, 得られた膜は a 軸配向の多結晶膜となっており, 膜面も荒れてくる。

以上の結果を含めて, 種々の基板温度, 成長速度で作製した ZnO 膜の結晶性を図 3.19 にまとめて示す。図中には 2 極スパッタ法で (01 $\bar{1}$ 2) 基板を用いた場合の結果もあわせて表示してある。図中の直線は単結晶成長の限界を示す。この図から明らかなように, 上記の限界は両者で大きく異なっており, マグネトロン・スパッタ法の方が, 低基板温度あるいは高成長速度で単結晶膜を作製することができる。同一の基板温度で両者の限界を比較するデータはないが, 限界条件を外挿するとマグネトロン・スパッタ法の場合ほぼ 2 桁速い成長速度で単結晶成長が可能であると考えられる。Shiosaki ら³³⁾は本実験と同様のマグネトロン・スパッタ法により良好な ZnO 単結晶膜の得られる条件として, 基板温度 210 ~ 260 °C, 成長速度 2 $\mu\text{m}/\text{h}$, ガス圧 $0.7 \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr を示しており, この条件は本実験で得られた単結晶成長条件の範囲に含まれている。

なお, 両方法で得られた単結晶膜を比較すると, マグネトロン・スパッタ法による膜の方が, より平滑な表面を有していることがわかった。この差は Li_2CO_3 添加のターゲットを使用した場合に顕著となり, マグネトロン・スパッタ法においては, Li 添加による平滑性の劣化は, わずかであった。

以上に述べたように, 2 極スパッタ法とマグネトロン・スパッタ法で単結晶成長の条件が大きく異なる原因として, 次のようないくつかの要素が考えられる。

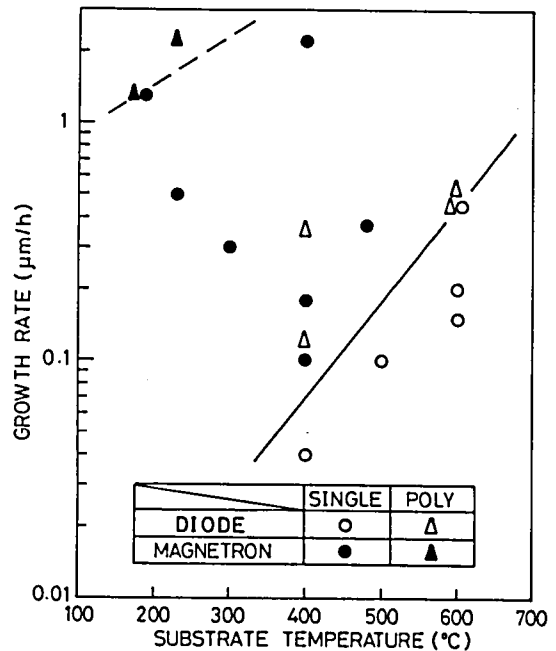


図 3.19 作製条件と結晶構造の関係
基板: (01 $\bar{1}$ 2) サファイア

(a) ガス圧の効果

マグネトロン・スパッタ法では 10^{-3} Torr 台の比較的低いガス圧でも放電が可能であり、本実験でも動作ガス圧は2極スパッタ法に比べ約1桁低く設定されている。これが結晶成長に与える影響としては、ガス圧が低い程、雰囲気中のAr原子が膜中に取り込まれにくく、単結晶成長が起きやすくなる、あるいはガス圧が低い程、スパッタ蒸発した粒子の平均自由行程が長くなり、蒸発時の高いエネルギーを維持したまま基板に到達するため、単結晶成長が起きやすくなること等が考えられる。後者の機構は、蒸発粒子をイオン化・加速して蒸着するイオンビーム蒸着法において、一般に低基板温度でも良好な結晶性を持った膜が得られる傾向があるという結果¹⁹⁾とも符合するものである。

(b) 2次電子の効果

一般に、スパッタ法において、イオン化したガス分子がターゲットに衝突する際、高速の2次電子が放出されることが知られている。⁴⁷⁾ この2次電子の一部は、基板に入射して基板表面を局部的に急激に加熱し、膜の結晶性を低下させる可能性がある。マグネトロン・スパッタ法の場合は、この2次電子がターゲットの表面付近に印加された横磁界によりトラップされ、直接基板に入射しにくくなると考えられる。先に述べたParadisらの高周波2極スパッタ法による実験では、ターゲットに垂直な磁界の印加によりスパッタリングがターゲット周辺部に集中し、ターゲット中央部に対向して配置された基板への2次電子入射量が減ること、及びその結果膜の結晶性が向上することが示されている。本実験のマグネトロン・スパッタ装置では、より強力な2次電子のトラップ作用があると考えられ、これが単結晶成長条件の限界を拡げている可能性は充分にあると思われる。

以上に述べた機構のうち何れがマグネトロン・スパッタ法における単結晶成長条件範囲の拡大に寄与しているかは明確ではないが、前記(a)のガス圧の効果はあまり大きく寄与していないように思われる。これは本実験で、マグネトロン・スパッタの場合、 $0.5 \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr の範囲でガス圧を変化させても単結晶成長条件にほとんど違いが見られなかったこと、及びParadisらの2極スパッタ法の場合、ガス圧が 1×10^{-2} Torr でも、マグネトロン・スパッタ法に比べると、大幅に単結晶成長条件の範囲が狭いことなどから推測される。従って、前記(b)の2次電子の効果が主として寄与している可能性が大きい、これを明確に示すためには、より詳細な実験的検討を必要とすると思われる。

3.3.3 電気的性質

前述の方法により作製したZnO単結晶薄膜の電気的性質について述べる。

用いた試料は、2極スパッタ法により基板温度 600 °C、成長速度 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ で作製したもの

である。表 3.7 に無添加のターゲットから作製した(0001)及び(01 $\bar{1}$ 2)面基板の膜についての、抵抗率、キャリア(電子)密度、及びHall移動度の測定結果を示す。測定は、Alの蒸着膜

表 3.7 ZnO単結晶膜の電気的性質

基板方位	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	キャリア密度 (cm^{-3})	Hall移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)
(0001)	2.4×10^3	1.0×10^{15}	2.6
(01 $\bar{1}$ 2)	70	3.2×10^{15}	28

を電極として、Van der Pauw法⁴⁷⁾により室温で行なった。なお、かなりの光導電効果が見られたので、測定は完全に光を遮断した状態で行なった。表 3.7 に示したように、これらの膜、特に(01 $\bar{1}$ 2)面基板の膜は非常に低い抵抗率を示す。ZnOは約3.2 eVの広い禁制帯幅を持っているが、格子間位置にあるZnまたはOの空格子点がドナーとなって低抵抗のn型半導体となりやすい性質を持っていることが知られている⁴⁾。本実験の場合も伝導型はn型であり、上述の機構により低抵抗化しているものと考えられる。

抵抗率の値は(01 $\bar{1}$ 2)面基板の膜の方が小さく、(01 $\bar{1}$ 2)面基板の膜に比べて約1/30であるが、これは表からわかるように、移動度の差が主として寄与している。このことから、(01 $\bar{1}$ 2)面基板の膜の方が、格子欠陥が少なく、良好な結晶性を有しているものと思われる。なお、(01 $\bar{1}$ 2)面基板のZnO膜ではc軸が面内にあるので、移動度にも面内の異方性が存在する可能性があるが、電流方向を変えてHall効果の測定を行なった結果、そのような異方性は認められなかった。

ここで測定された移動度の値は、ガラス基板のZnO多結晶膜についての値¹⁵⁾: $0.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ よりもかなり大きい、バルク単結晶の値⁴⁾: $150 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ より小さい。

上述のように、無添加のターゲットから作製されたZnO単結晶膜は電気抵抗が低く、表面波素子など圧電性を利用する素子への応用には適しない。しかしZnOは、Liを添加することにより高抵抗化することが知られている⁴⁾。これは1価の金属であるLiがZnと置換してアクセプタとなり、前述のドナーを補償するためと考えられている。

本実験では、前項でも述べたように、 Li_2CO_3 をターゲット中に添加することにより、膜の高抵抗化を試みた。

図 3.20 は、ターゲットに添加した Li_2CO_3 の濃度と、得られた膜の抵抗率の関係を示しており、as grownの状態および空气中600℃で1時間の熱処理を行なった後の値をプロットしてある。これらの膜は、2極スパッタ法により、(01 $\bar{1}$ 2)面基板上に基板温度600℃、成長速度0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ で作製したもので、全て単結晶膜となっている。この図からわかるように、Liの添加により膜の抵抗率は増加し、熱処理により更に高抵抗化する。熱処理後の抵抗率は、添加量が1mol%以上の場合 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の値となり、圧電体として充分に利用できる高抵抗の膜が得

られる。ただし、添加量が2mol %の場合、膜の表面がやや荒れる傾向があるので、添加量は1mol %程度が最適であると思われる。

以上は2極スパッタ法で作製した膜についての結果であるが、マグネトロン・スパッタ法を用いた場合も、ほぼ同様の結果が得られた。

3.3.4 弾性表面波特性

ここでは、ZnO/サファイア構造における表面波特性のうち最も基本となる位相速度および電気機械結合係数について理論的検討を行なった後、これらの特性と伝搬損失および遅延時間温度特性についての実験結果を述べる。

(a) 理論的検討

本実験で得られたZnO/サファイア構造は、先に述べたとおり、(0001)ZnO/(0001)Al₂O₃および(11 $\bar{2}$ 0)ZnO/(01 $\bar{1}$ 2)Al₂O₃の2種類である。前者の構造については、Kinoら⁴⁰⁾が位相速度と結合係数の理論計算を行なっている。それによると、エピタキシャル構造で可能な電極配置、すなわちZnO膜の表面にIDEが設けられている場合、等価電気機械結合係数 k^2 ($= 2 \cdot 4V_p / V_p$)は最大でも約1%、高位相速度の得られる膜厚/波長比の小さい領域では0.3%とかなり小さい値になる。一方(11 $\bar{2}$ 0)ZnO/(01 $\bar{1}$ 2)Al₂O₃構造の場合には膜厚/波長比の小さい領域でも1%以上の k^2 が実験的に報告されており、⁴⁸⁾応用上有利であると考えられるので、ここではこの構造について検討を行なう。

一般に層状構造基板を伝搬する表面波には、Rayleigh型の波(変位ベクトルが基板面に垂直な方向および伝搬方向に成分を持つ)とLove型の波(変位ベクトルが伝搬方向に垂直)が存在し、更に表面層の横波位相速度が基板のそれよりも小さい場合には、Rayleigh型とLove型それぞれの表面波について複数の高次モードが伝搬可能であることが知られている。⁴⁹⁾ZnO/サファイア構造の場合、上記の条件があてはまり、Shiosakiら⁵⁰⁾は、(01 $\bar{1}$ 2)面サファイアやSOS(silicon-on-sapphire)等の基板上にc軸配向性のZnO膜が存在する場合について、高次モードRayleigh波の理論的、実験的検討を行なっている。また、Pizzarello⁴⁸⁾らはCVD法で作

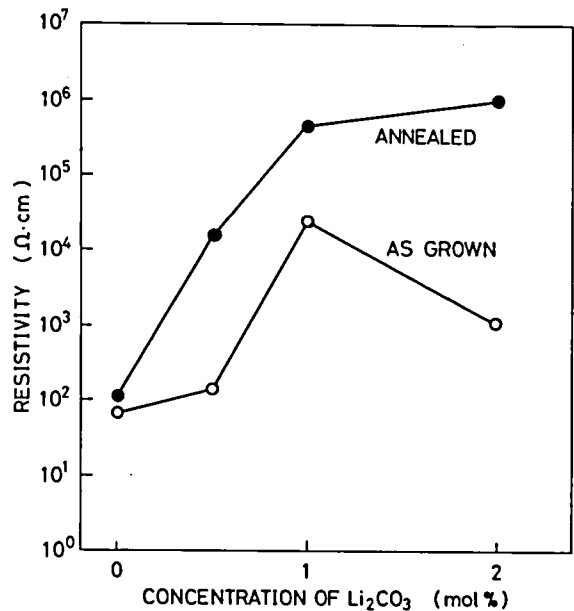


図 3.20 ターゲット中のLi₂CO₃濃度とZnO膜の抵抗率の関係

製した(11 $\bar{2}$ 0) ZnO/(01 $\bar{1}$ 2) Al₂O₃構造において高次モード表面波が存在することを実験的に示している。しかしながら、この構造における高次モードの理論的検討は全く行なわれていない。また、この構造ではZnOのc軸が面内にあるため、表面波の特性は伝搬方向によって大きく異なると考えられるが、この点に関しても検討は行なわれていない。

以下では、上述のように未だ検討されていない各種の表面波モードについて、その性質を理論計算により明らかにする。ここで理論計算に用いた物性定数は、ZnOについては3.1節に示した表3.1の値、サファイアについては表3.8の値である。⁵¹⁾等価電気機械結合係数 $k^2(=2 \cdot V_p/V_p)$ は、実現可能なトランスデューサ電極構造すなわちZnO膜の表面にIDEがある場合について計算した。

図3.21にRayleigh型表面波の1次高次モードとLove型表面波の基本モードについての、位相速度(V_p)と結合係数(k^2)およびパワーフローアングル($\Delta\theta$)の伝搬方向依存性を示す。伝搬方向はZnOの[0001]方向から[1 $\bar{1}$ 00]方向までを表示しているが、結晶の対称性から全ての方向についての性質がこの範囲内で代表される。ここで示した2

表 3.8 サファイアの物性定数

弾 性 定 数 ($\times 10^{12}$ dyn/cm ²)	
c_{11}	4.902
c_{12}	1.654
c_{13}	1.130
c_{14}	-0.232
c_{33}	4.902
c_{44}	1.454
誘 電 率	
ϵ_{11}	$9.39 \times \epsilon_0$
ϵ_{33}	$11.58 \times \epsilon_0$
密 度	
	3.986 g/cm ³

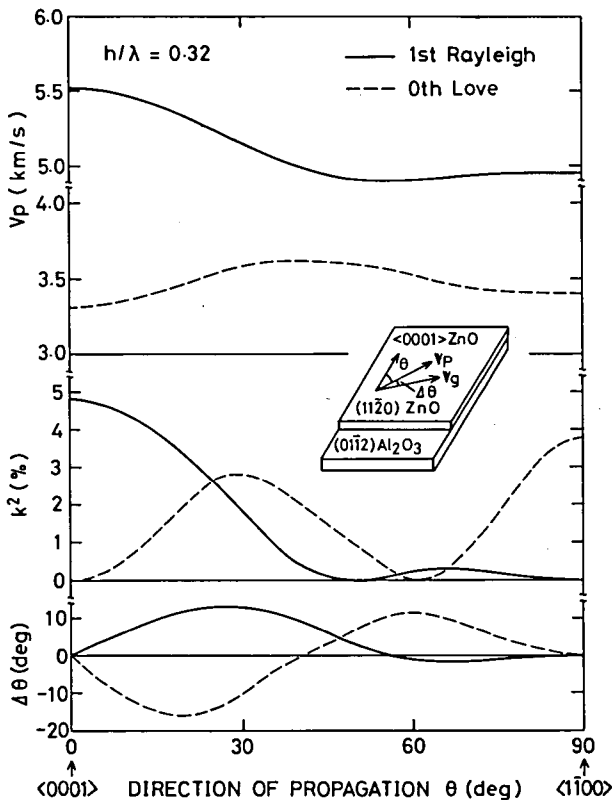


図 3.21 位相速度，結合係数，及びパワーフローアングルの伝搬方向依存性

つのモードは、それぞれの型の波で最も k^2 の大きくなるモードの代表として選んだものであるが、次数の異なる他のモードも、その伝搬方向依存性は定性的には同様であった。なお、膜厚/波長比 (h/λ) は、 k^2 の最も大きくなる 0.32 に選んである。

この図からわかるように、Rayleigh 型の表面波については $[0001]$ 方向に伝搬する場合が最も V_p と k^2 が大きく、かつ $\Delta\theta$ が 0 であるので、応用上最適と考えられる。また Love 型の表面波については、 $[1\bar{1}00]$ 方向に伝搬する場合が最も k^2 が大きく、 $\Delta\theta$ が 0 であることがわかる。

次に、これら最適伝搬方向における Rayleigh 型および Love 型表面波の V_p と k^2 の h/λ 依存性を図 3.22 および図 3.23 にそれぞれ示す。これらの図を比較すると、同程度の k^2 を得ようと

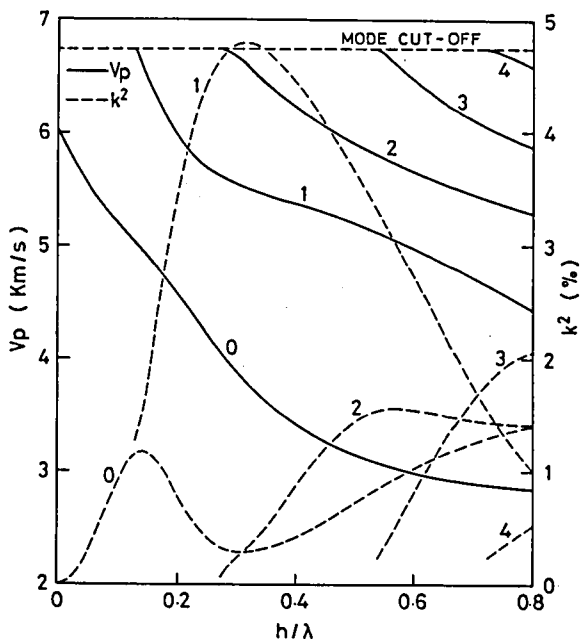


図 3.22 Rayleigh 型表面波の位相速度と結合係数 h/λ 依存性
伝搬方向: $[0001]$ ZnO

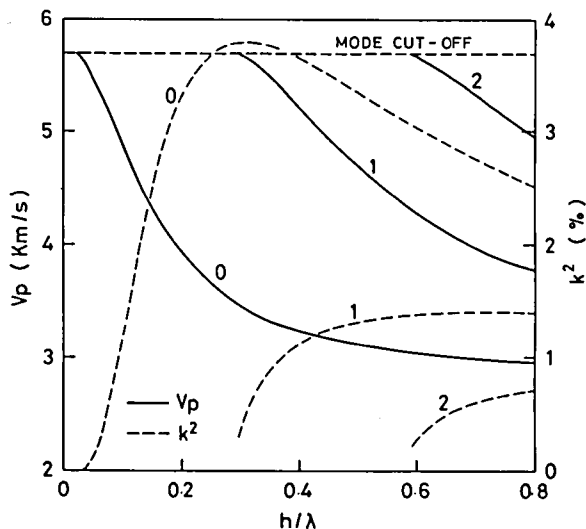


図 3.23 Love 型表面波の位相速度と結合係数の h/λ 依存性
伝搬方向: $[1\bar{1}00]$ ZnO

する場合、全般にRayleigh型の波の方がより高い V_p が得られることがわかる。特にRayleigh型表面波の1次高次モードは最大4.8%の非常に大きな k^2 を示し、かつそのときの V_p も約5500 m/sと相応に大きいことから、このモードが応用上最も優れているといえる。この k^2 の最大値は、大きい結合係数をもつ圧電体としてよく知られているLiNbO₃のYカット・Z方向伝搬のRayleigh波についての値と同じである。⁵²⁾ また V_p は、高い位相速度を持つ圧電体として知られているAlNの値と、ほぼ同等である。⁵³⁾ なお、このRayleigh型表面波の1次高次モードは、Sezawaら⁵⁴⁾により等方性媒質からなる多層構造を伝搬する表面波の一種として理論的に示された“Sezawa-mode”に対応するモードである。

図3.24に、上述の〔0001〕方向を伝搬するRayleigh型表面波の各モード(0~4次)における変位ベクトル成分(深さ方向: U_x , 伝搬方向: U_z)の深さ方向分布を示す。モード次数の増加

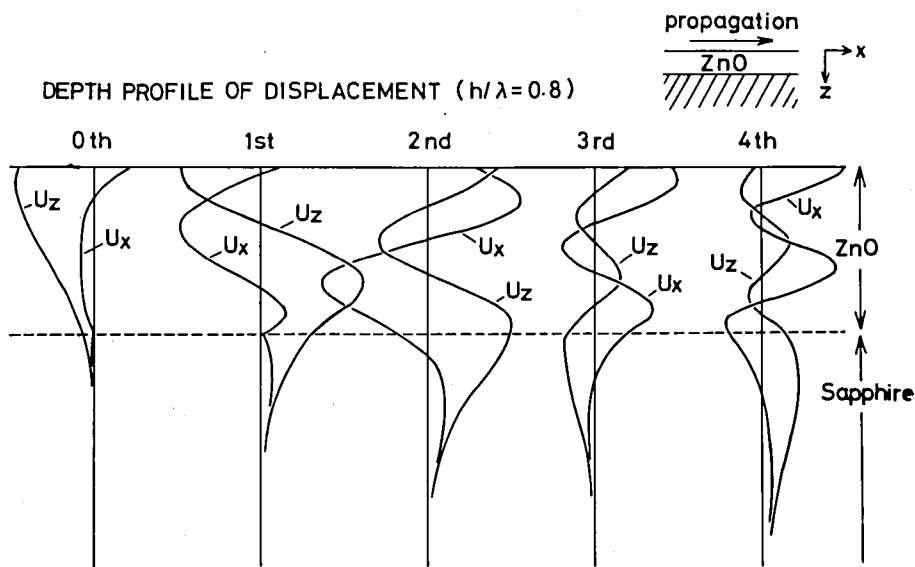


図3.24 Rayleigh型表面波の各モードにおける変位ベクトルの深さ方向分布

に対応して振動の節の数が増加していることがわかる。また次数が高い程、振動成分がサファイア基板中へ大きく侵入しており、高次モードにおいて位相速度が増加することが定性的に理解できる。

(b)実験結果

前項で述べた検討結果に基づき、ZnO/サファイア構造の表面波特性に関する実験的検討は、 $(11\bar{2}0)$ ZnO/ $(01\bar{1}2)$ Al₂O₃構造において〔0001〕ZnO方向を伝搬するRayleigh型表面波のみ

について行なうこととした。

本実験では、3.3.1で述べた2極スパッタ法により作製した試料と、マグネトロン・スパッタ法により作製した試料の両者を使用し、その比較を行なった。試料の作製条件は前述の検討結果にもとづき、再現性よく良好な単結晶膜の得られる範囲を選んだ。表3.9にその作製条件を示す。表面波特性の測定には、主として表3.10に示すような構成のIDEをZnO膜の表面に、通常の写真・リソグラフィ技術により形成して使用した。

表3.9 表面波特性測定に用いた試料の作製条件

	2極スパッタ法	マグネトロン・スパッタ法
ターゲット	1 mol % Li_2CO_3 添加 ZnO 焼結体	
ガス圧	5×10^{-2} Torr	5×10^{-3} Torr
基板温度	500 °C	400 °C
成長速度	$\sim 0.1 \mu\text{m/h}$	$0.2 \sim 0.3 \mu\text{m/h}$

表3.10 表面波特性測定用IDEの構成

周期(波長)	11.2 μm
電極指幅および間隔	2.8 μm
交叉幅	750 μm
対数	37
電極材料	Al, 1000 Å厚

1) 位相速度

表面波位相速度(V_p)の測定は、IDEのインピーダンス特性から共振周波数 f_0 を求め、 $V_p = f_0 \lambda$ として算出した。図3.25にインピーダンス特性の1例(スミスチャート表示)を示す。

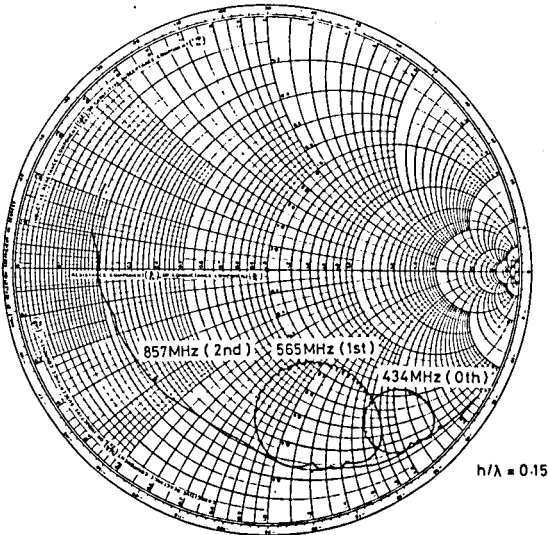


図3.25 IDEのインピーダンス特性

図3.26は、種々の膜厚を有する試料についての V_p の測定結果を h/λ に対してプロットしたものである。図中の曲線は計算結果を示す。本実験の範囲では、基本モードと1次および2次の高次モードが観測された。また、表面波モードが存在しない、 $V_p > 6800$ m/s の範囲にも応答が見られた。理論計算の結果によると、この範囲に伝搬定数が減衰項を含むモードが存在しており、リーキー表面波⁵⁵⁾(leaky surface wave)となっていることが確められた。基本モードの実験結果は、計算値と非常によく一致したが、1次高次モードの場合には、 h/λ の大きい領域で実験値の方がやや小さくなる傾向が見られた。なお、ZnO膜の作製方法による V_p の違いは全く認められなかった。

2) 電気機械結合係数

結合係数 k^2 の測定は、3.2.2で述べた多結晶膜の場合と同様の方法により行なった。図3.27は2極スパッタ法で作製した試料における基本モードと1次高次モードの k^2 を h/λ に対してプロットしたもので、曲線は計算値を示す。この場合、基本モードの k^2 は h/λ が約0.1以下の範囲では計算値とほぼ一致するが、 h/λ が大きい領域では計算値よりもかなり小さくなる。1次高次モードについても h/λ の大きい領域で計算結果に反し、 h/λ の増加とともに k^2 は減少している。

このような h/λ の大きい、すなわち膜厚の厚い試料でも、電子線回折によれば完全な単結晶膜となっていることが確かめられた。従って上述のような結合係数の低下は、電子線回折では観測できない inverse-twin, すなわち c 軸の向きが 180° 異なっている双晶が、膜厚の厚い

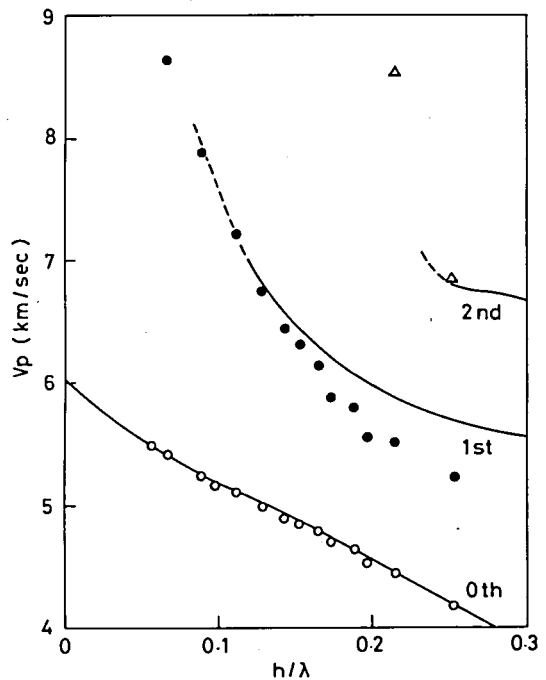


図 3.26 位相速度の h/λ 依存性

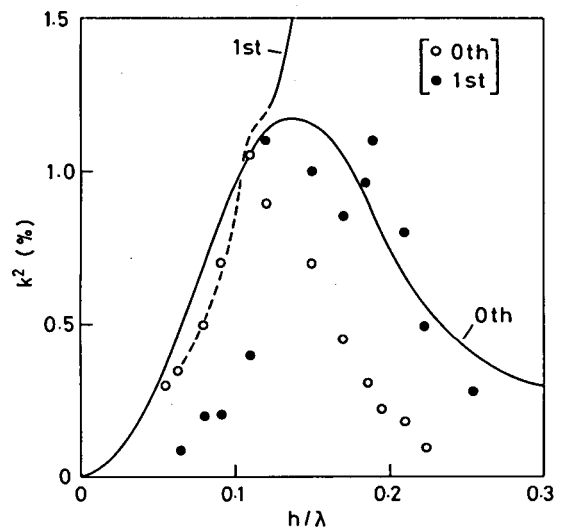


図 3.27 2極スパッタ法により作製した試料の k^2 - h/λ 特性

場合に成長しているためではないかと考えられる。このような双晶の発生は、CVD法により(01 $\bar{1}$ 2)面のサファイア基板上に作製されたAlN膜においても報告されている。⁵³⁾

次に、マグネトロン・スパッタ法で作製した試料についての測定結果を図3.28に示す。この場合には基本モード、1次高次モード共に測定結果は計算値とよく一致している。測定した h/λ の範囲では、1次高次モードについて最大3.4%の大きな k^2 が得られた。従って、マグネトロン・スパッタ法の場合には上述のような双晶の発生は、ほとんどないものと考えられる。なお1次高次モードのリーキー波領域では計算値とのずれが大きいが、これはリーキー波に対しては $k^2 = 2 \cdot 4V_p/V_p$ として結合係数を評価できないことを示しているものと思われる。

3) 伝搬損失

伝搬損失の測定も、多結晶膜の場合と同様、伝搬距離の異なる遅延素子の挿入損失を比較することにより行なった。図3.29は $h/\lambda = 0.098$ 、周波数460 MHzで基本モードについて測定した挿入損失の伝搬距離依存性で、2極スパッタ法による試料とマグネトロン・スパッタ法による試料の両者について示している。この測定結果から表面波の伝搬損失は、2極スパッタ法による試料では約10 dB/cm、マグネトロン・スパッタ法による試料では約6 dB/cmであることがわかる。マグネトロン・スパッタ法による試料の方がより小さい伝搬損失を示すのは、前節で述べたように、膜の表面がより平滑であるためと考えられる。

図3.30は、マグネトロン・スパッタ法で作製した試料を用い、 $h/\lambda = 0.14$ で測定した基本モードと1次高次モードについての挿入損失の伝搬距離依存性である。周波数は基本モードにつ

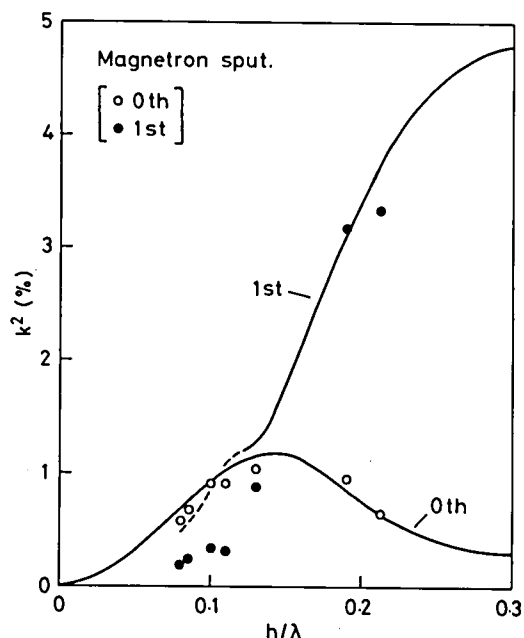


図3.28 マグネトロン・スパッタ法により作製した試料の k^2 - h/λ 特性

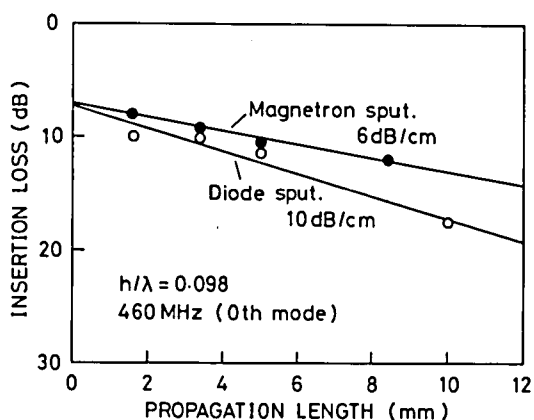


図3.29 挿入損失の伝搬距離依存性

いては 700 MHz, 1 次高次モードについては 930 MHz で, 伝搬損失はそれぞれ 10 dB/cm, および 18 dB/cm となった。これらの測定値は, 伝搬損失について一般に知られている, 周波数の 2 乗に比例した関係にあるので ($10/18 \cong (700/930)^2 = 0.57$), モードによる伝搬損失の差は, ほとんどないものと考えられる。

上述の伝搬損失の値は, 一般に用いられている圧電体バルク単結晶における表面波伝搬損失 (例えば LiNbO_3 では 1 GHz で約 3 dB/cm⁴⁴⁾) に比べてかなり大きい。しかし 3.2 節で述べた ZnO 多結晶膜に比べると極めて低損失であり, UHF においても充分に実用可能な範囲であると考えられる。

4) 遅延時間温度係数

遅延時間温度係数 (TCD) は, 中心周波数 930 MHz の表面波遅延素子を用いて発振器を構成し, その発振周波数の温度特性から求めた。得られた TCD の値は 25 ~ 75 °C の測定温度範囲内で一定であった。また ZnO 膜の作製方法による TCD の差は認められなかった。

図 3.31 に測定した TCD の h/λ 依存性を示す。1 次高次モードの TCD は基本モードに比べやや小さい。また, h/λ の増加と共に TCD は減少の傾向を示す。ここで得られた TCD の値, 35 ~ 48 ppm/°C はサファイアの場合の値, 59.3 ppm/°C⁵³⁾ と ZnO のみの場合の値, 約 30 ppm/°C の間にあり, 妥当な数値であると考えられる。この ZnO/サファイア構造における TCD は LiNbO_3 に比べ約 1/2 の比較的小さい値である。

3.4 まとめ

本章では高周波スパッタ法による ZnO 圧電薄膜の作製をとりあげ, ガラス基板上の c 軸配向性多結晶膜とサファイア基板上の単結晶膜について, その作製法と得られた膜の結晶性および基礎的な弾性表面波特性

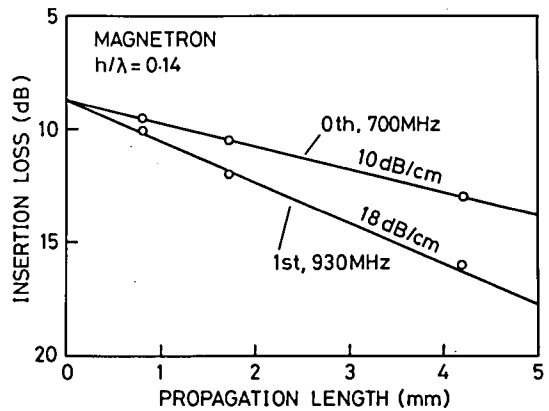


図 3.30 挿入損失の伝搬距離依存性

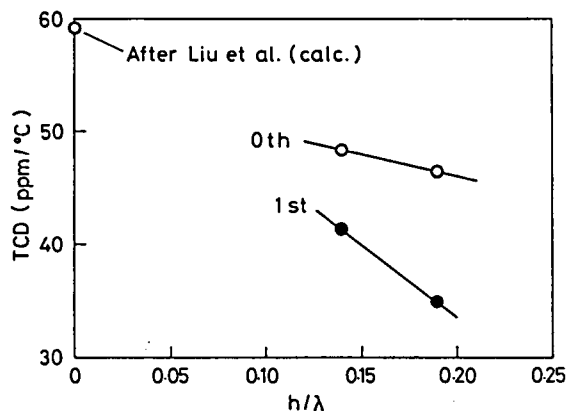


図 3.31 遅延時間温度係数の h/λ 依存性

に関する検討を行なった。本章で得られた主な結果を列挙すると次のようになる。

(a) ガラス基板上の c 軸配向性多結晶膜について

- 1) 通常の平行平板型スパッタ装置と新たに考案された同心半球型スパッタ装置の両者を比較検討し、後者が、基板位置にかかわらず良好な c 軸配向膜が得られる点で優れていることを明らかにした。その原因として、スパッタ粒子の基板への入射角度分布が少ないことを指摘した。
- 2) 同心半球型スパッタ装置において良好な c 軸配向膜を得るための基板温度条件と成長速度条件を明らかにした。
- 3) 同心半球型スパッタ装置の大型化を試み、優れた量産性を有することを確認した。
- 4) 表面波等価電気機械結合係数を膜厚/波長比 (h/λ) 1~6 % の範囲で測定し、最大値 8 % (k 値) を得た。これは理論値の約 90 % にあたる。
- 5) 表面波の位相速度を測定し、 h/λ との関係を明らかにした。
- 6) 表面波の伝搬損失は $h/\lambda = 0.03$ のとき、57 MHz および 98 MHz において約 4 dB/cm であった。
- 7) 組成の異なる種々のガラス基板を用いた場合の表面波遅延時間温度係数を測定し、最小値約 15 ppm/°C を得た。

(b) サファイア基板上の単結晶膜について

- 1) 通常の高周波 2 極スパッタ法および高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ法によりサファイア基板上への ZnO 膜の作製を試み、何れの場合も単結晶膜が得られることを明らかにした。エピタキシャル関係は (0001) 面基板を用いた場合、 $(0001) \text{ZnO} // (0001) \text{Al}_2\text{O}_3$, $[11\bar{2}0] \text{ZnO} // [10\bar{1}0] \text{Al}_2\text{O}_3$, (01 $\bar{1}2$) 面基板を用いた場合、 $(11\bar{2}0) \text{ZnO} // (01\bar{1}2) \text{Al}_2\text{O}_3$, $[0001] \text{ZnO} // [0\bar{1}11] \text{Al}_2\text{O}_3$ であった。
- 2) 上記の両方法における単結晶膜作製条件を調べた結果、マグネトロン・スパッタ法の方がより低基板温度、高成長速度で単結晶成長が可能であることを見出した。その原因として、マグネトロン・スパッタ法における 2 次電子抑圧効果を指摘した。
- 3) ZnO 単結晶膜の電気抵抗は、ターゲット中に Li を添加し、かつ膜形成後の熱処理を行なうことにより著しく増加し、約 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。
- 4) $(11\bar{2}0) \text{ZnO} // (01\bar{1}2) \text{Al}_2\text{O}_3$ 構造における表面波の特性について理論的検討を加え、 $[0001] \text{ZnO}$ 方向に伝搬する Rayleigh 型表面波が、位相速度、結合係数およびパワーフローアングルの点で好ましい特性を示すことを明らかにした。この場合、特に 1 次高次モード表面波が高位相速度と高結合係数を兼ね備えており、応用上優れていると考えられる。

- 5) 上記の表面波の位相速度を測定し、理論計算とほぼ一致した結果を得た。
- 6) 上記の表面波について結合係数を測定した結果、2極スパッタ法で作製した膜の場合には膜厚の厚い領域で結合係数が計算値よりもかなり小さくなる傾向が見られたが、マグネトロン・スパッタ法で作製した膜では計算値とのよい一致を見た。
- 7) 上記の表面波の伝搬損失は、2極スパッタ法で作製した膜の場合 10 dB/cm, マグネトロン・スパッタ法で作製した膜の場合 6 dB/cmであった(基本モード, 460MHz, $h/\lambda = 0.098$)。
- 8) 上記の表面波の遅延時間温度係数は、モードと h/λ の値により変化するが、35～48 ppm/°Cの範囲内にあった。

参 考 文 献 (第 3 章)

- 1) 塩崎:「エレクトロニクス用セラミックス」(シーエムシー, 1981) p.301.
- 2) A. W. Warner, M. Onoe and G. A. Coquin: J. Acoust. Soc. Amer. **42** (1967) 1223.
- 3) R. Beckmann: Phys. Rev. **110** (1958) 1060.
- 4) G. Heiland, E. Mollwo and F. Stockmann: Solid State Physics **8** (1958) 191.
- 5) R. M. Malbon, D. L. Walsh and D. K. Winslow: Appl. Phys. Lett. **10** (1967) 9.
- 6) S. Wanuga, T. A. Midford and J. P. Dietz: Ultrasonic Symp. (Dec. 1965) I-6.
- 7) G. A. Rozgonyi and W. J. Polito: Appl. Phys. Lett. **8** (1966) 220.
- 8) M. Minakata, N. Chubachi and Y. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys. **12** (1973) 474.
- 9) K. Wasa, K. Ohji, O. Yamazaki and S. Hayakawa: Proc. 6th Internl. Vacuum Congr. 1974, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, p. 745.
- 10) N. F. Foster: J. Vac. Sci. Tech. **6** (1969) 111.
- 11) F. S. Hickernell and J. W. Brewer: Appl. Phys. Lett. **21** (1972) 389.
- 12) D. L. Raimondi and E. Key: J. Vac. Sci. Tech. **7** (1970) 96.
- 13) R. Inaba, T. Ishiguro and N. Mikoshiba: Jpn. J. Appl. Phys. **10** (1971) 1493.
- 14) B. T. Khuri-Yacub, G. S. Kino and P. Galle: J. Appl. Phys. **46** (1975) 3266.
- 15) T. Hada, K. Wasa and S. Hayakawa: Thin Solid Films **7** (1971) 135.
- 16) T. Hata, E. Noda, O. Morimoto and T. Hada: 1979 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 936.
- 17) T. Shiosaki: 1978 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 100.
- 18) 松本, 黄, 村山, 町田, 渋谷: 電子通信学会技術研究報告 US77-24 (1977).
- 19) T. Takagi, I. Yamada, K. Matsubara and H. Takaoka: J. Cryst. Growth **45** (1978) 318.
- 20) N. F. Foster and G. A. Rozgonyi: Appl. Phys. Lett. **8** (1966) 221.
- 21) N. F. Foster, G. A. Coquin, G. A. Rozgonyi and F. A. Vannatta: IEEE Trans. Sonics Ultrason. **SU-15** (1968) 28.
- 22) C. P. Sandbank and M. B. N. Butler: Electron. Lett. **7** (1971) 499.
- 23) 箕輪, 山之内, 柴山: 音響学会講演論文集 (1971) 83.
- 24) F. S. Hickernell: J. Appl. Phys. **44** (1973) 1061.
- 25) T. Shiosaki, E. Ieki and A. Kawabata: Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 475.
- 26) G. S. Kino: 1979 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 900.
- 27) N. Chubachi: Proc. IEEE **64** (1976) 772.

- 28) G. Galli and J. E. Coker: Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 439.
- 29) J. M. Hammer, D. J. Channin, M. T. Duffy and J. P. Wittke: Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 358.
- 30) T. Shiosaki, S. Ohnishi, Y. Hirokawa and A. Kawabata: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 406.
- 31) G. A. Rozgonyi and W. J. Polito: J. Vac. Sci. Tech. 6 (1969) 115.
- 32) E. L. Paradis and A. J. Shuskus: Thin Solid Films 38 (1976) 131.
- 33) T. Shiosaki, S. Ohnishi, Y. Murakami and A. Kawabata: J. Cryst. Growth 45 (1978) 346.
- 34) T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa: J. Appl. Phys. 51 (1980) 2464.
- 35) T. Mitsuyu, O. Yamazaki, K. Ohji and K. Wasa: Ferroelectrics 42 (1982) 233.
- 36) 中鉢: 応用物理 46 (1977) 663.
- 37) N. Chubachi, M. Minakata and Y. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 1 (1974) 737.
- 38) 皆方, 中鉢, 菊地: 電子通信学会技術研究報告 US 73-37 (1974).
- 39) ASTM card #5-0664.
- 40) G. S. Kino and R. S. Wagers: J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480.
- 41) W. R. Smith, H. M. Gerard, J. H. Collins, T. M. Reeder and H. J. Show: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-17 (1969) 856.
- 42) 飯田他編: 「物理定数表」(朝倉書店, 1976) p. 74, 77.
- 43) 平野, 高橋, 福田, 松村, 鷺塚, 福田, 伊藤: 電子通信学会技術研究報告 US 77-27 (1977).
- 44) A. J. Slobodnik, P. H. Karr and A. J. Budreau: J. Appl. Phys. 41 (1970) 4380.
- 45) S. Ono, K. Wasa and S. Hayakawa: Wave Electron. 3 (1977) 35.
- 46) I. Brodie, L. T. Lamont and D. O. Myers: J. Vac. Sci. Tech. 6 (1969) 124.
- 47) L. J. van der Pauw: Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
- 48) F. Pizzarello: J. Appl. Phys. 43 (1972) 3627.
- 49) G. W. Farnell and E. L. Adler: Physical Acoustics (Academic Press, New York, 1972) Vol. 9 p. 35.
- 50) T. Shiosaki, T. Yamamoto and A. Kawabata: 1977 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 814.
- 51) B. T. Bernstein: J. Appl. Phys. 34 (1963) 169.
- 52) J. J. Campbell and W. R. Jones: IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-15 (1968) 209.
- 53) J. K. Liu, R. B. Stokes and K. M. Lakin: 1975 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 234.
- 54) K. Sezawa: Bull. Earthquake Res. Inst. 3 (1927) 1.
- 55) T. C. Lim and G. W. Farnell: J. Acoust. Soc. Amer. 45 (1968) 845.

第4章 ZnO圧電薄膜の弾性表面波素子への応用

4.1 序

弾性表面波を利用した電子デバイスとして、これまでフィルタ、遅延素子、共振器、コンボルバ、イメージセンサ等、多くの種類の素子が研究開発されてきた¹⁾。これら表面波素子の特徴は、従来のLC回路等に比べ小型化・無調整化が可能なこと、設計の自由度が大きく、多様な特性を実現できること、更にはコンボルバに代表されるような特殊な信号処理デバイスが単一素子で得られること等にある。これら多くの特徴を有する表面波素子は、すでにテレビ用中間周波フィルタをはじめとして、いくつか実用化された例が知られているが²⁾、今後更に多くの分野で実用化が進められていくものと思われる。

従来、表面波素子は主として、 LiNbO_3 や水晶等の圧電体バルク単結晶を基板として用いて構成されてきた。これらバルク単結晶は、材料としての安定性の点で信頼がおける反面、表面波素子用として好適な材料の種類が限られており、設計上の自由度に一定の限界が存在する。これに対し、非圧電物質基板上に圧電薄膜を形成した多層構造では、基板材料の選択により、広範囲の材料設計が可能となり、素子設計上の自由度が大幅に拡大と考えられる。例えば単結晶では困難な、大きい結合係数と高い温度安定度の両立や、高周波領域で有利となる高音速の実現、あるいはガラス基板の使用による素子の低価格化などが可能である。また、Si等の半導体を基板とすることにより、半導体内キャリアとの相互作用を利用した各種の機能素子を、モノリシックに構成することもできる等、圧電薄膜を用いることによる表面波素子の機能の拡大は極めて大きい。

すでに第3章では、スパッタ法により良好なZnO圧電薄膜が、c軸配向性多結晶膜あるいはサファイア基板の単結晶膜として得られることを示し、それらの基本的な表面波特性を明らかにした。本章ではその結果をふまえ、これらZnO圧電薄膜を用いて試作した各種の表面波素子について詳細に述べる。試作した表面波素子の動作周波数は、50 MHz から 4.4 GHz に及ぶ広範囲にわたっており、その機能もフィルタ、可変遅延素子、発振器など多岐にわたる。本章では、これらの表面波素子について、その構造と特性を述べると共に、前述のような視点からZnO薄膜表面波素子の特徴と可能性を具体的に論じる³⁻⁵⁾。

4.2 テレビ受像機用映像中間周波フィルタ

本節では ZnO/ガラス構造の表面波素子への応用例として、テレビ受像機用映像中間周波 (video-intermediate-frequency, VIF) フィルタを取上げる。テレビ用 VIF フィルタには後に述べるように複雑な周波数特性が要求されており、従来はこれを実現するために多数の LC 同調回路やセラミック・フィルタを組合せて、フィルタ回路が構成されていた。これに対し表面波 VIF フィルタは、要求特性を単一素子で実現し、部品点数の削減と無調整化に寄与するものとして 1969 年、DeVries⁶⁾により取上げられ、圧電セラミック基板を用いて試作した結果が報告された。しかし圧電セラミックは特性の安定性や再現性が必ずしも充分でなく、またその後検討された LiNbO₃ などの単結晶材料も基板コストや温度安定度などに問題があるため、表面波 VIF フィルタの実用化は順調には進まなかった。

しかし 1976 年以降、上記の問題を解決するものとして ZnO/ガラス構造を用いた素子が Shiosaki⁷⁾ および本研究の結果⁸⁾により開発され、急速に実用化が進められるに至った。すなわち、この ZnO/ガラス構造は、単結晶材料に比べ基板コストが著しく低く、温度特性も良好であり、また特性の再現性も第 3 章で明らかにしたように充分良好であることから、民生機器用として低コストと量産性が要求される VIF フィルタに極めて適した材料である。以下では、開発した表面波 VIF フィルタの設計法と構造および特性について述べる。

4.2.1 電極設計法

表面波フィルタの最も基本的な構造は、図 4.1 に示すように入力および出力に交叉指電極 (interdigital electrode, IDE) からなる表面波トランスデューサを 1 個ずつ設けた、いわゆる 2 電極型である。この構造において、一方の IDE を電極指交叉幅が一定である正規型とし、他方の IDE の交叉幅に重みづけを行なう方法で、フィルタの周波数特性を設計することができる⁹⁾。たとえば、 n 番目の電極指の座標を x_n 、交叉幅を A_n とすると、各電極でのデルタ関数状のひずみの行列が表面波伝搬面のある 1 点 x に伝搬し、そのときの周波数特性 $H(\omega)$ が次式で与えられる。

$$H(\omega) \propto \sum_{n=1}^N A_n \exp \left\{ \frac{-j\omega(x-x_n)}{V_p} \right\} \quad (4 \cdot 1)$$

ここで、 N は全電極指数、 V_p は表面波位相速度である。

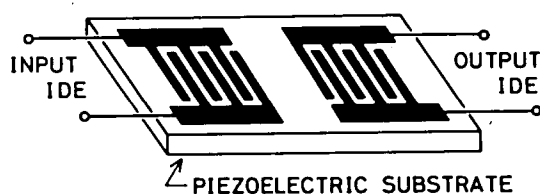


図 4.1 表面波フィルタの基本構造

また他の方法として、IDE の階段波 (step function) に対する応答 $h(t)$ を時間領域で求め、これをフーリエ変換する方法がある。これによれば、周波数特性が次式のように求まる。

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (4 \cdot 2)$$

(1) 式のデルタ関数モデルにおいて、重み付け電極の場合には、まず Λ_n を決定して周波数特性を求める。(2) 式の場合には、 $H(\omega)$ を決定してフーリエ逆変換を行なえば、 $H(\omega)$ に対応する IDE 電極重み付け関数が求まるので、両者を使いわけることにより適切な電極設計ができる。ここでは、素子の小形化のため電極対数が比較的少なくてすむ $(1 + \alpha \cos)$ 形の重み付け関数を用いた。基本的には上記のような手法により設計したが、実際には VIF フィルタに要求される特性が表 4.1 に示すように厳しく、全項目を十分に満足させることがかなり難かしい。そのため、種々考えられている電極設計法の中から、デジタルフィルタにおいて用いられている等リップル法、およびいくつかの単位特性を実現する電極ブロックを組立てる、ビルディング・ブロック法などを参考にして設計を行なった。¹⁰⁻¹²⁾

表 4.1 VIF フィルタの目標特性 (日本仕様)

周 波 数 (MHz)		減衰量 (dB)※
映像信号搬送波：	58.75	4 ± 1
色信号搬送波：	55.17	4 ± 1
音声信号搬送波：	54.25	14 ± 1
隣接音声信号搬送波：	60.25	> 50
隣接映像信号搬送波：	52.75	> 50
帯域外		> 40

※ 中心周波数 57 MHz における値に対する相対値

ところで、通常の IDE を用いたトランスデューサは表面波の励振・受信に関して方向性

を持たないため、図 4.1 に示した 2 電極構造では必然的に 6 dB の挿入損失が生じる。この損失を減らすため、特殊な電極構造を持った一方向性電極を用いる方法¹³⁻¹⁵⁾や 3 電極構造¹⁶⁾の採用が試みられている。一方向性電極の場合、原理的には損失を 0 にすることができるが、電極形成法や外部回路が複雑になったり、精密な重み付けを行なうことが困難になるなどの欠点があり、VIF フィルタには適用し難い。これに対し、3 電極構造は通常の IDE を 3 個配置し、両側の IDE を並列接続するもので、3 dB の損失は残るが、作製法が簡単であり特性設計も前述の方法がそのまま使えるという点で実用的である。

また、この 3 電極構造は表面波フィルタに特有の現象である TTE (tripple-transit-echo) の抑制にも効果的である。TTE は表面波が IDE により反射され、入出力間を往復するために生じる不要信号で、フィルタ特性にリップルを生じたり、特にテレビ用 VIF フィルタの場合は画面にゴーストとなって現われたりするため、十分に抑制する必要がある。TTE の原因となる表面波の反射には、IDE の電極指端で生じる機械的反射と、IDE からの表面波の再励振による電氣的反射の 2 種類がある。VIF フィルタの場合、前者は電極膜厚が表面波の波長に比べて極

めて小さいため、ほとんど問題とならないが、後者については対策を必要とする。通常の2電極構造の場合、この電氣的反射を減らすためには、外部回路との電氣的整合をずらした状態で使用する以外に方法がなく、その場合当然挿入損失の増加が生じる。ところが、3電極構造の場合には挿入損失の増加を招くことなくTTEを抑圧することができる^{17,18)}以下にその原理を簡単に述べる。図4.2は3電極構造におけるTTEの概念を示したものである。この場合、中央電極から発生した表面波（主信号）は両側の電極により反射されるが、この反射波の一部は中央電極を通過し、一部は再反射される。この通過波と再反射波の振幅および位相は、外部回路の条件によって制御することができるため、両者を相殺させてTTEを抑圧することが可能となる。等価回路による解析を行なうと、このTTE抑圧のための条件は中央電極を外部回路と完全に整合させる条件と同一であることがわかる。従って中央電極と両側電極を共に整合状態で動作させることにより、最小の挿入損失でTTEリップルのない特性を実現でき、実用上極めて好ましい。ただしこの場合、整合を完全にとる必要があるため、外部回路に調整個所が必要となるのが欠点である。

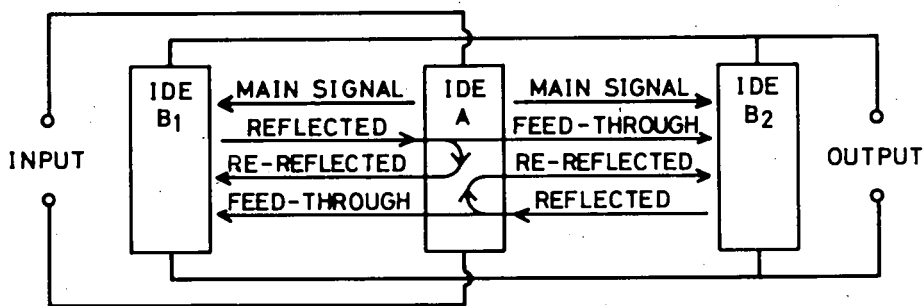
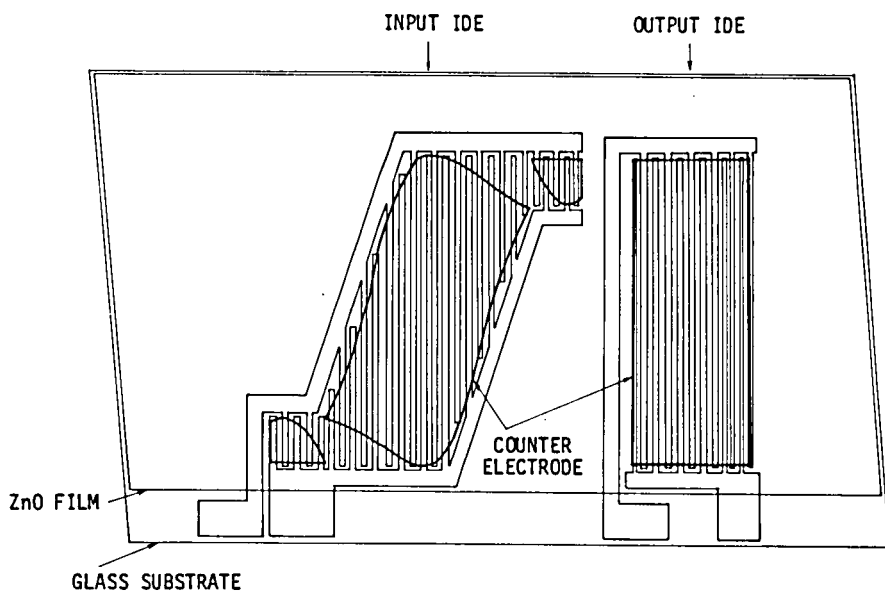


図 4.2 3電極構造のTTE
 MAIN SIGNAL: 主信号
 REFLECTED: 反射波
 RE-REFLECTED: 再反射波
 FEED-THROUGH: 通過波

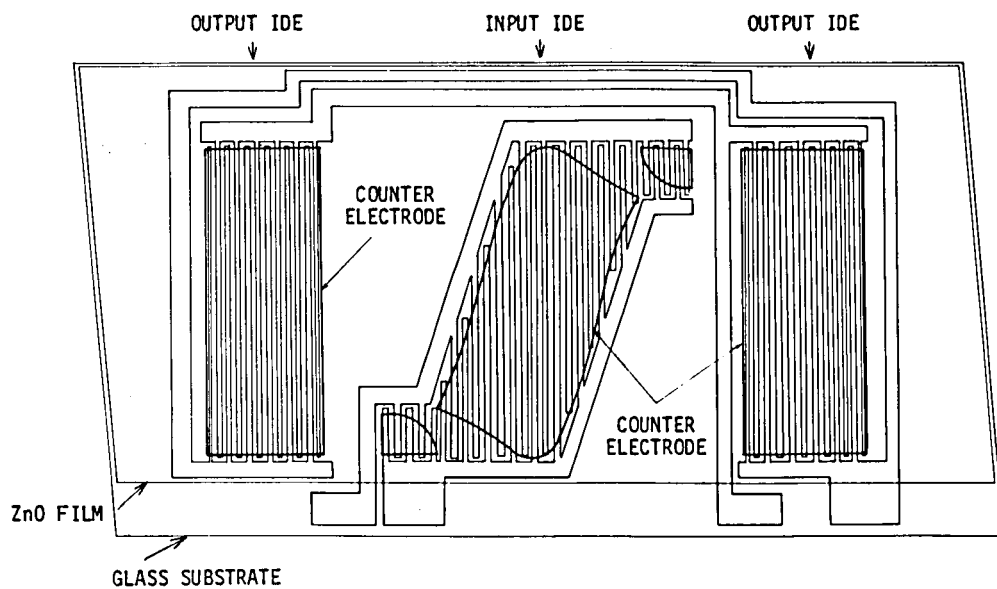
以上のような考察に基き、ここでは2電極構造と3電極構造の両方について実際にVIFフィルタを設計・製作し、両者の比較を行なった。

4.2.2 素子の構造

実際に作製したVIFフィルタの構造を図4.3に示す。ただし電極対数は模式的に示してあり、実際とは異なる。この図で(a)は2電極構造、(b)は3電極構造を用いた素子である。これらの素子の立体構造は、第3章でその基本特性を明らかにしたもので、ガラス基板上にIDE、ZnO薄膜、対向電極が順次積層されている。この構造では対向電極の存在する部分のみが有効に表面波を励振するので、重み付けは対向電極の形状により決定されている。このため、通常の電



(a) 2 電極構造



(b) 3 電極構造

図 4.3 VIF フィルタの構造

極指交叉幅で重み付けを行なう方法に比べ、より厳密な重み付けが実施できる。

IDE の電極指幅およびスペースは、中心周波数 57MHz の日本仕様の素子では $13.9\mu\text{m}$ とした。従って表面波の波長は、 $55.6\mu\text{m}$ となる。また ZnO 膜の厚みは充分な結合係数が得られるよう、膜厚/波長比で 3~4 %、すなわち約 $2\mu\text{m}$ とした。第 3 章で示したように、膜厚/波長比により表面波位相速度が変化するので、ZnO 膜厚を適切に設定することにより、中心周波数を目標値に正確に合わせることができる。IDE および対向電極は、厚さ約 1000\AA の Al 蒸着膜からなり、通常の写真リソグラフィ技術でパターン形成したものである。なお素子の端面は、反射による特性の乱れを防ぐため図示のように、ななめに切断してあり、更にこの付近にシリコン・ゴムを塗布して反射を完全に防止している。

実用に供される素子では、充分な信頼性を確保するため、パッケージングが極めて重要な要素となる。本フィルタでは図 4.4 に示すように、アルミナ基板上にチップを固定しワイヤ・ボンディングを行なった後、アルミナ製のキャップをエポキシ樹脂系接着剤で接着し、更に全体を樹脂モールドすることにより完全な気密封止を行なった。なお、このパッケージの大きさは $18\times 18\times 8\text{mm}^3$ (端子部を含まず) となっている。

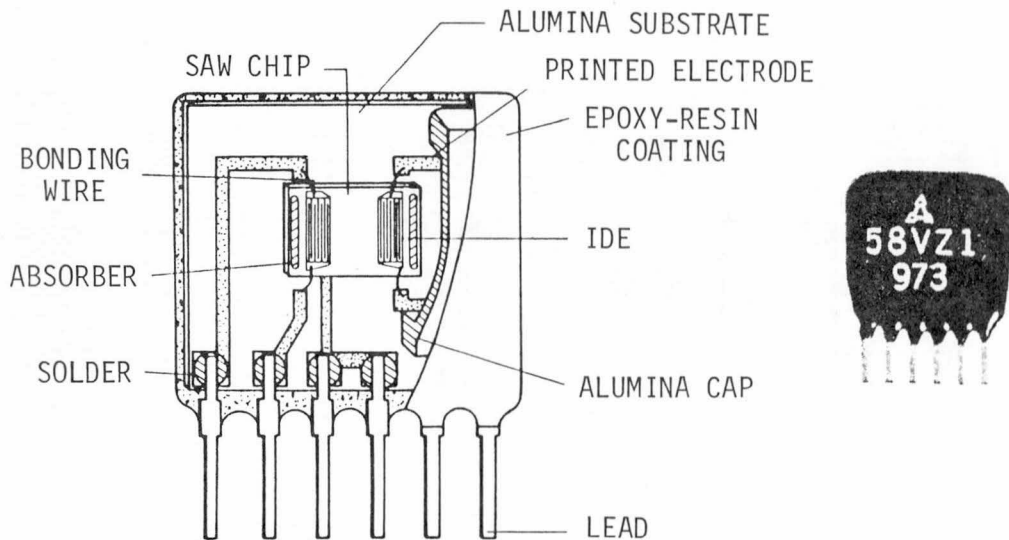
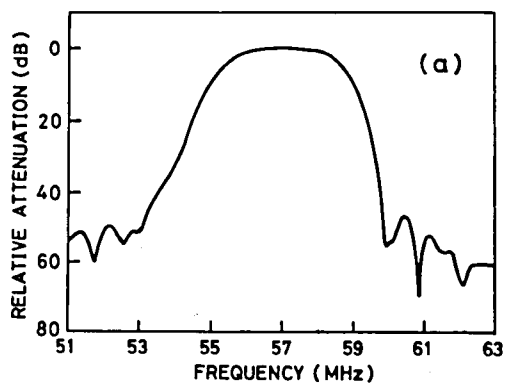


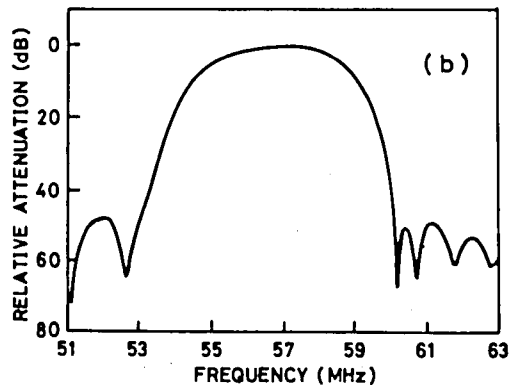
図 4.4 VIF フィルタのパッケージ構造と外観

4.2.3 素子特性と実用回路

作製した VIF フィルタの実用回路における周波数特性を図 4.5 に示す。この図で (a) は 2 電極構造、(b) は 3 電極構造を用いた素子についての結果であり、何れも表 4.1 に示した仕様を満足している。(ただし 2 電極構造素子の音声搬送波減衰量は、約 20 dB として設計されている。) 中心周波数における挿入損失は、2 電極構造の場合約 18 dB、3 電極構造の場合約 12 dB となっ



(a) 2 電極構造



(b) 3 電極構造

図 4.5 VIFフィルタの周波数特性

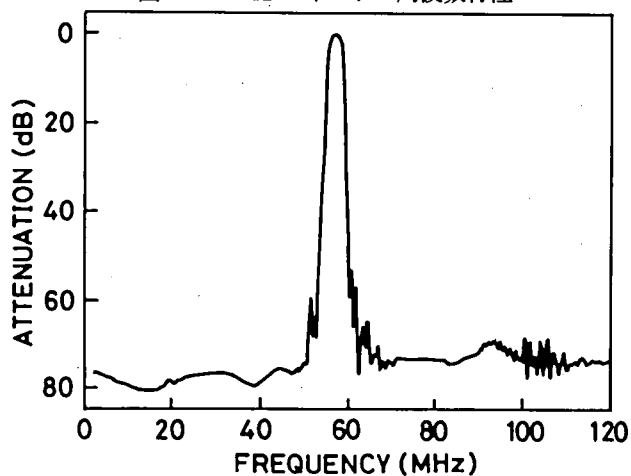


図 4.6 VIFフィルタの広帯域周波数特性 (2 電極構造)

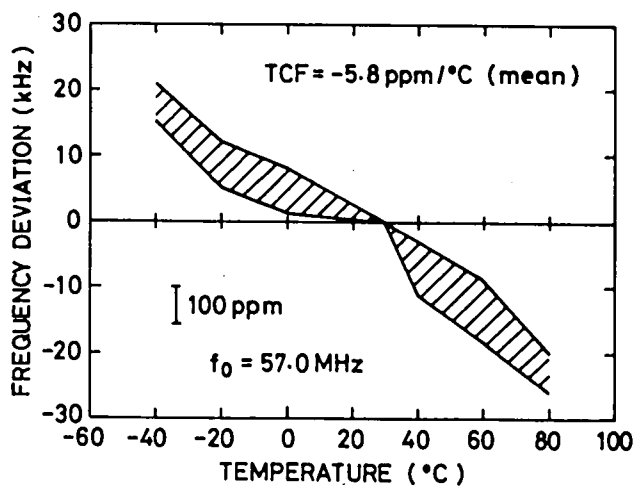
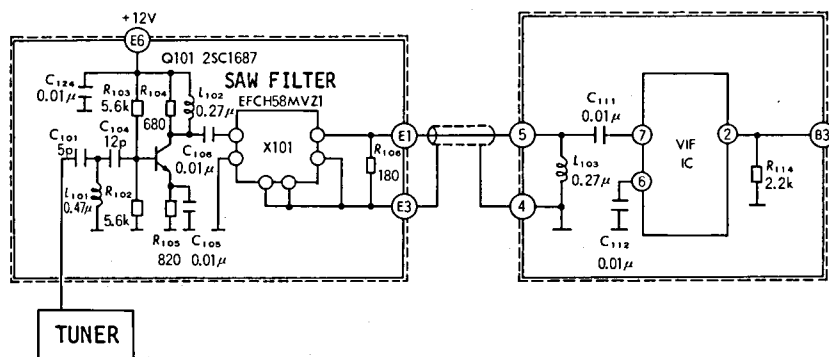


図 4.7 中心周波数温度特性

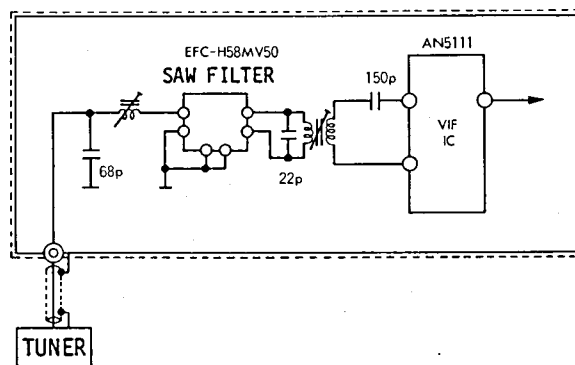
ている。図 4.6 は、2 電極素子の実用回路における広帯域周波数特性で、スプリアスのない良好な帯域外減衰特性を示している。3 電極素子についても、同様の良好な減衰特性が得られた。

これらの素子の中心周波数温度特性を図 4.7 に示す。多数の素子について測定を行なった結果、温度特性曲線は全て図中の斜線部分に含まれていた。周波数温度係数の平均値は $-5.8 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と極めて良好であった。この数値は第 3 章で示した $-15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ よりも小さいが、これはガラス基板の組成を多少変更し、温度特性の改善を図った結果である。

次に、作製した VIF フィルタの実用回路例を図 4.8 に示す。この図の (a) に示す 2 電極構造素子を用いた回路では、挿入損失を保証するため前置増幅器が使用されているが、これでも従来の LC フィルタを用いた回路に比べ、部品点数は約 2/3 に減少している。更にこの回路では完全無調整化が実現されている。同図 (b) に示す 3 電極構造素子を用いた回路では素子の挿入損失が少ないため、前置増幅器が省略されており、部品点数は著しく減少して 6 点になっている。この場合、2 つの調整箇所が必要となるが、従来の LC フィルタでは 9 ケ所程度の調整箇所



(a) 2 電極構造素子用



(b) 3 電極構造素子用

図 4.8 VIF フィルタの実用回路

所が存在し、これに比べると著しい調整の簡素化が実現される。

表 4.2 は本フィルタの諸特性と実用回路の部品点数，調整箇所数を 2 電極素子と 3 電極素子についてまとめたものである。2 電極素子は完全無調整化が可能であるという利点を有しているが，総合的にみて部品点数の少ない 3 電極素子が実用上より好ましいと考えられる。

表 4.2 VIF フィルタの諸特性

表面波素子			2 電極構造	3 電極構造
前置増幅器			有	無
特 性	挿入損失		18 dB	12 dB
	隣接音声減衰量		55 dB	60 dB
	隣接映像減衰量		55 dB	60 dB
	帯域外減衰量	高域側 低域側	47 dB 50 dB	50 dB 47 dB
TTE 減衰量			> 40 dB	> 40 dB
部品点数※			16 (33%)	6 (75%)
調整箇所※			0 (100%)	2 (78%)

※ ()内は LC フィルタからの削減率

4.2.4 信頼性

作製した VIF フィルタ素子の各種信頼性試験の結果について述べる。図 4.9 は，室温放置状態および高温高湿化（85℃，85% RH）におけるフィルタ中心周波数の変化特性を示している。室温放置の場合，25000 時間経過後も初期値からの変化は約 10kHz（180ppm）であり，極めて優れた安定性を有していることがわかる。なお，同時に測定した挿入損失の変化は 0.2 dB 以下の無視できる量であった。次に高温高湿下の場合，1000 時間経過後の変化量は約 15 kHz

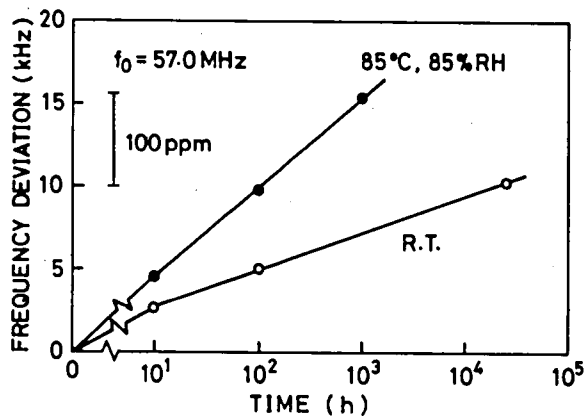


図 4.9 中心周波数の変化特性

(260ppm)の非常に小さい値であった。その他、耐熱衝撃、耐振動、はんだ耐熱などの各種信頼性試験の結果も、テレビ部品として充分仕様を満足していることが明らかとなっている。¹⁹⁾

以上に述べたように、ZnO/ガラス構造を用いて作製した表面波VIFフィルタは、仕様を完全に満たす良好な特性と信頼性を有しており、また本素子を用いることによりテレビ受像機VIF回路の部品点数と調整箇所を大幅に減少させ得ることが明らかとなった。加えて、本素子作製上のポイントであるZnO圧電薄膜の作製法は第3章で述べた同心半球型スパッタ装置の開発により、量産性を含めて確立されている。

以上のような結果に基き、本素子はすでに量産化に移され、3電極構造素子を中心に受像機への導入が開始されている。

4.3 ZnO/Si 構造を用いた表面波移相器

Si等の半導体基板上に圧電薄膜を形成した構造により、特殊な機能を持った表面波素子が実現できることは、すでに4.1節で述べたとおりである。この種の素子としては、半導体内キャリアと表面波の圧電相互作用における非線形性を利用した、コンボルバやコリレータ、メモリー素子、及び光励起されたキャリアと表面波の相互作用に基づくイメージ・スキャナ等が、これまで検討されてきた。²⁰⁾ここでは上述の素子よりも機能は単純であるが、より広い応用範囲を持つと考えられる、電圧制御表面波移相器をとりあげ、実験的検討を行なう。この表面波移相器の動作原理は、ゲート電圧の印加により半導体表面の空乏層を制御し、表面波の位相速度を変化させて、信号の遅延時間、いかえれば位相を可変とするものである。この原理に基く素子は、すでにCrowlyら²¹⁾がLiNbO₃とSiのバルク単結晶を組み合わせた分離媒質型構造を用いて実現している。しかし、その場合、両基板の間に極めて狭い(1000Å程度)空隙を保持する必要があること、制御電圧がLiNbO₃基板を介して印加されるため、十分な効果を得るには非常に高い(1000V程度)電圧を要すること等の点で問題があった。これに対し、ここで用いるZnO/Si構造は、構成がモノリシックで簡単かつ安定であり、しかも極めて低い電圧で動作させ得るという特徴を持っている。

以下ではZnO/Si構造を用いて試作した電圧制御表面波移相器の構造と特性を示したあと、この素子を利用した電圧制御発振器及び変調器について述べる。

4.3.1 素子の構造

図4.10に試作した素子の構造を示す。入出力トランスデューサ間の相互作用部は、いわゆるMZOS(metal-ZnO-oxide-Si)構造をとっており、ゲート電極とSi基板間に電圧を加えることによりSi表面の空乏層を制御する。入出力トランスデューサは、ZnO表面にIDE、ZnOと

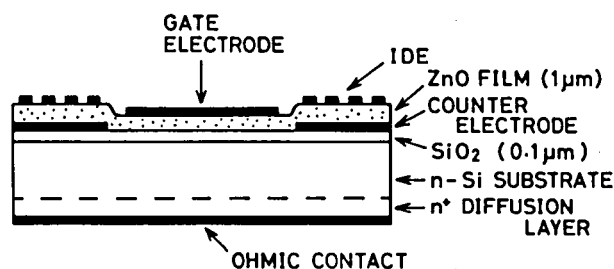


図 4.10 素子概略図

SiO₂の界面に対向電極を配置した構造をとっており、これは第3章の図3.8に示した構造(d)にあたる。この構造を採用した理由は、IDEがZnOとSiO₂の界面にあると、Si基板の導電性により、トランスデューサとしての動作が阻害されるおそれがあるためである。ZnO膜は、第3章で述べた量産用同心半球型スパッタ装置で作製されたもので、ガラス基板上の場合と同様、良好なc軸配向膜となっている。SiO₂膜は、Si基板表面の保護のために用いられており、熱酸化法で作製した。Si基板裏面の電極はN⁺拡散後、Alを蒸着して作製したもので、良好なオーム性接触を得ている。表4.3に、この素子の諸元を示す。

表 4.3 素子の諸元

IDE (正規型)	
対数	各 50 対
周期長 (λ)	20 μm
交叉幅	1 mm (50 λ)
IDE中心間距離	6 mm (300 λ)
ゲート電極長	4mm (200 λ)
ZnO膜厚 (h)	1 μm ($h/\lambda = 0.05$)
Si基板	n型, (111) 面, 50 $\Omega \cdot \text{cm}$
表面波伝搬方向	[11 $\bar{2}$]
素子寸法	10 mm \times 2.5 mm

4.3.2 素子の特性

本素子の動作の基本は、ゲート電圧によるSi表面付近のキャリア状態の変化にあるので、そのふるまいを調べるため、MZOS構造部分のC-V特性を測定した。図4.11は、ゲート電圧に対するゲート・Si基板間の静電容量の変化を示している。測定周波数は1MHzである。この特性は、よく知られているMIS (metal-insulator-semiconductor) 構造におけるC-V特性と同様の傾向を示しており、以下のように解釈できる。すなわち本素子ではn型Siを用いているので、ゲート電圧が正の領域ではSi表面に蓄積層が形成され、静電容量は絶縁層 (ZnO + SiO₂) によって定まる容量 (600 pF) となる。ゲート電圧がほぼ0 ~ -5Vの範囲ではSi表面に

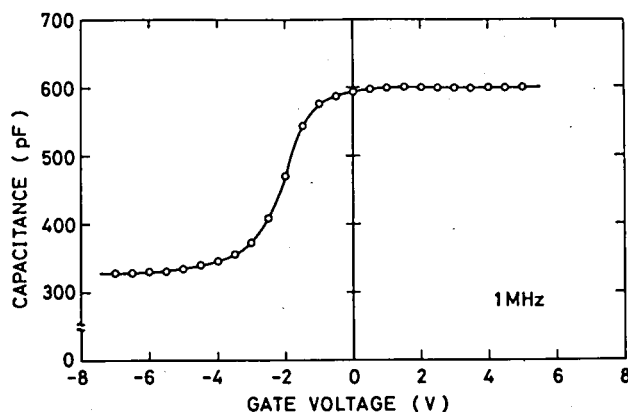


図 4.11 C-V特性

空乏層が形成され、容量は電圧の（負側への）増加と共に減少したのち、約 320 pF で飽和する。更に大きな負電圧を印加すると、Si 表面には少数キャリアによる反転層が形成され、容量は再び絶縁層の容量に近づくはずであるが、測定周波数が 10 kHz 程度以上であれば反転層のキャリアは追従できないため³⁴⁾ここに示した測定結果では、この領域での容量変化は現われていない。以上のように、本素子の MZOS 構造における半導体表面のふるまいは、通常 MIS 構造の場合と同様に理解できることがわかった。

次に本素子の表面波遅延素子としての伝達特性を図 4.12 に示す。中心周波数は 214 MHz、3 dB 帯域幅は 2.2 MHz、中心周波数における挿入損失は 26 dB（非同調）であった。図 4.12(b) は通過帯域付近の拡大図であり、良好な位相直線性を示していることがわかる。なお中心周波数と IDE 周期長（表面波波長）から求めた表面波位相速度は 4280 m/s となり、これは理論計算の結果（4340 m/s）とほぼ一致する。

図 4.13 (a) は素子のゲート電極に電圧を印加したときの、表面波出力信号の位相変化量を測

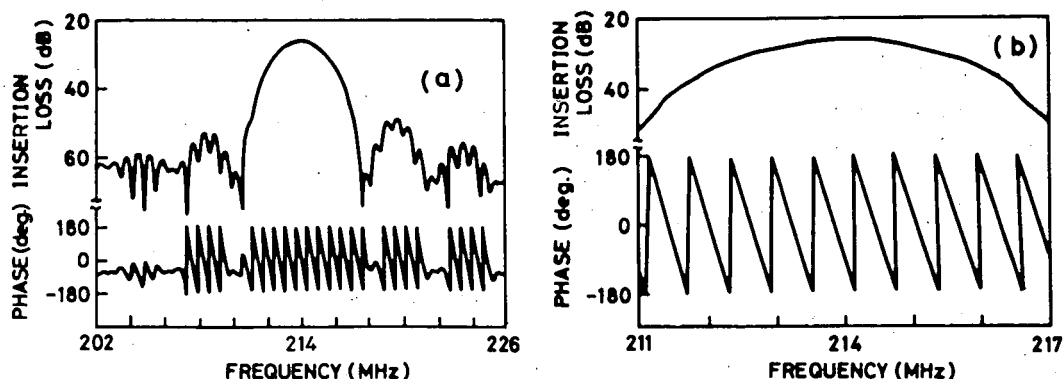


図 4.12 伝達特性

定した結果である。また図 4.13 (b)は、そのときの挿入損失の変化を示す。測定は 214MHzで行ない、結果はゲート電圧が 0 の場合を基準として表示した。得られた位相変化量は、0 ～ -5V のゲート電圧変化に対して約 67°である。この範囲内では挿入損失の増加も 1 dB 以下となっている。図 4.11 の C-V 特性から考えると、Si 表面に空乏層が形成される電圧範囲 (0 ～ -5V) では電圧の負側への増加に伴って位相が進み、反転層が形成され始める電圧 (-5V) で位相進みの最大値となり、電圧をさらに (負側に) 増加させると反転層のキャリアが増大し、急激に位相進みが減少していることがわかる。また、この反転層の形成される領域では、挿入損失が急激に増加している。以上のように、表面波の伝搬特性の変化は Si 表面のキャリアの状態に強く依存していることがわかった。

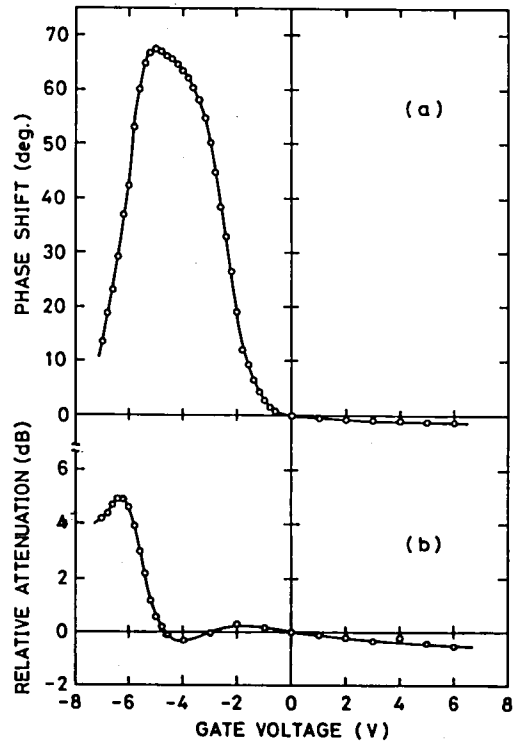


図 4.13 ゲート電圧に対する位相および挿入損失の変化特性

本試料では、最大位相変化量約 67°が得られたが、ゲート電極長は 200λ (λ : 表面波波長) であるので、 $67^\circ / (200 \times 360^\circ) = 930 \text{ ppm}$ の変化率が得られたことになる。この変化率は表面波の位相速度の変化率になるが、この点に関する考察は次節で行なう。

本素子における位相温度係数すなわち遅延時間温度係数は、約 $-35 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

4.3.3 考 察

前節で述べた位相変化特性について、ここでは簡単なモデルを想定して理論的考察を行なう。

いま、本素子の相互作用部分の構造を図 4.14 に示すように、ゲート電極、ZnO 膜、 SiO_2 膜の下に Si 表面付近のキャリアによる金属膜が存在して、その金属膜と Si 表面との距離が空乏層の深さであると考え。空乏層の深さの変化は仮想した金属膜の位置の変化に対応するので、Si 中の弾性的状態には影響を与えず、表面波の伝搬に関して電気的境界条件を変化させるのみと考えることができる。従って、圧電基板上を伝搬する表面波に空隙を介して、導電性を持つ境界を近づける事と等価と考えてもよい。Auld²²⁾によれば、この場合の表面波位相速度の変化率 ($\Delta V_p / V_p$) は、

$$\left(\frac{\Delta V_p}{V_p}\right) = -\frac{\Delta\beta}{\beta} = \left(-\frac{1}{2}k^2\right) \cdot \epsilon^2 \left(\frac{1 - \tanh\beta\ell}{\epsilon + \epsilon_p \tanh\beta\ell}\right) \left(\frac{1 + iZ}{\epsilon - i\epsilon_h Z}\right) \quad (4.3)$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon_h = (\epsilon_p + \epsilon \tanh\beta\ell)/(\epsilon + \epsilon_p \tanh\beta\ell)$ 、 k^2 : 電気機械結合係数、 ϵ : 空隙の誘電率、 ϵ_p : 圧電体の誘電率、 β : 位相定数 ($=2\pi/\lambda$)、 ℓ : 空隙長、 Z : 導電性をもつ境界の表面インピーダンス。

(001) ZnO/(111) Si 構造において $[\bar{1}1\bar{2}]$ Si 方向に伝搬する表面波の結合係数はKinoら²³⁾によって計算されており、4種類の電極構造に対して図 4.15 に示すような h/λ 依存性を持っている。本実験に相当するのは構造(b)で、 $h/\lambda = 0.05$ の場合であり、そのとき k^2 は 0.5% となる。ここで SiO_2 膜の存在は無視されているが、 SiO_2 膜厚は波長に比べて充分に小さいので、問題はない。また上式で ϵ は Si の誘電率、 ϵ_p は ZnO 膜の誘電率、 h は SiO_2 実効膜厚+空乏層の深さ (SiO_2 実効膜厚とは、Si の誘電率へ換算した SiO_2 の膜厚) となり、 Z は 0 (完全導体を仮定) とする。空乏層の深さ x_d は空乏層容量 C_D と $x_d = \epsilon A/C_D$ (A : ゲート電極の面積) の関係があり、また MZOS 構造の容量は空乏層容量と絶縁層容量との直列合成容量であるので、図 4.11 の C-V 特性の実験値より x_d が求まる。以上の数値を上式に代入して計算した位相変化率 ($\Delta\beta/\beta$) のゲート電圧依存性を図 4.16 に破線で示す。この計算値と、図中に白丸で示した実験値の傾向はよい対応を示しているが、絶対値にはかなりの違いがみられる。図中の実線は、 $k^2 = 0.33\%$ としたときの計算値であり、実験値とほぼ一致している。作製した ZnO 膜の電気機械結合係数の正確な評価が必要であるが、本節でのモデル計算により、表面波移相器の動作機構がほ

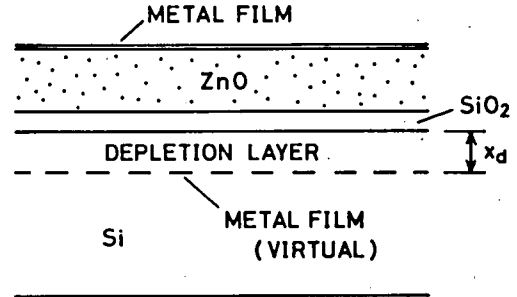


図 4.14 相互作用部の構造

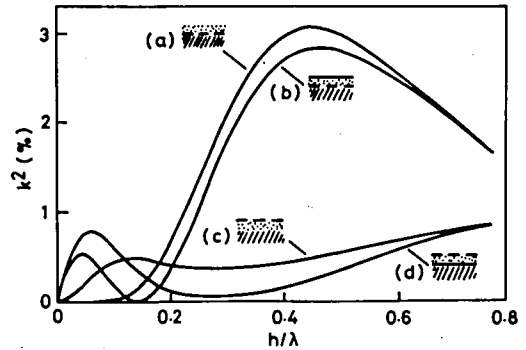


図 4.15 (001) ZnO/(111) Si 構造における結合係数の h/λ 依存性
伝搬方向: $[\bar{1}1\bar{2}]$ Si

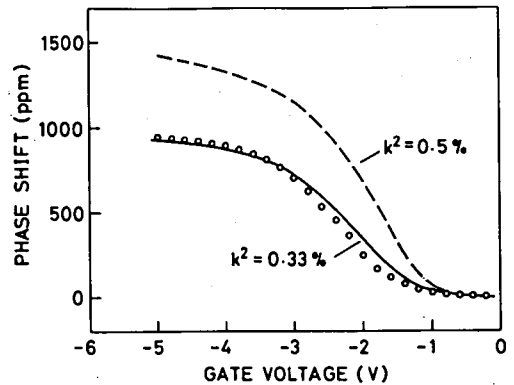


図 4.16 位相変化率のゲート電圧依存性

ば明らかとなった。なお、Si 基板表面に反転層が形成される領域での特性は、反転層の性質が明らかでないため、上述のモデル計算により定量的に評価することが困難である。しかし、定性的には反転層の形成により前述の仮想金属膜が Si 表面に接近するため位相進みが減少すると考えられる。また、この領域で挿入損失が増加するのは、少数キャリアによる反転層が完全導体とみなせないため、(4・3)式中の Z が 0 でなくなり、 β が減衰項を含む（伝搬損失が生じる）ようになるとして理解できる。

4.3.4 表面波移相器を用いた可変発振器

表面波遅延線と増幅器を組み合わせてループを構成することにより、発振器が得られることは、よく知られている。この場合の発振条件は、ループ・ゲインが 1 以上であることと、ループを一周したときの位相変化量が $2n\pi$ (n : 整数) であることである。前述の表面波移相器を遅延線として用いて、この発振器を構成すると、ゲート電圧により位相に関する発振条件を変えることができるため、発振周波数が可変となる。

図 4.17 は、このようにして得られた可変表面波発振器の発振周波数のゲート電圧依存性である。先に示した、位相変化特性と同様の変化が見られ、発振周波数の変化幅は最大約 120 kHz であった。この値は 214 MHz の約 560 ppm に相当し、位相変化量 930 ppm の約 6 割であるが、これは主に表面波素子全長に対するゲート電極長が 2/3 であることに起因している。なお、この発振器の C/N 比（搬送波対雑音比：発振周波数の短期安定度の指標）は、25 kHz 離調点で 15 kHz 帯域幅に対し 81 dB の良好な値を示した（FM 雑音）。

この発振器は、ゲートに交流信号を印加した場合も、充分に応答して周波数が変化することがわかった。すなわち、この発振器は FM 変調器の機能を兼ね備えているといえる。図 4.18 は、変調周波数 1 kHz における変調電圧と発振周波数偏移の関係である。この場合、変調感度を良くするため、ゲート電極には -2.4 V の直流バ

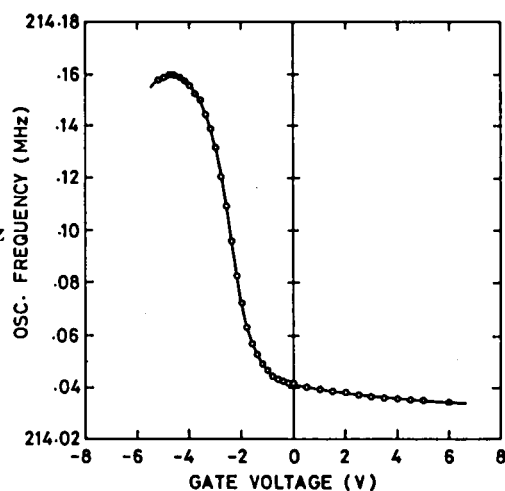


図 4.17 発振周波数のゲート電圧依存性

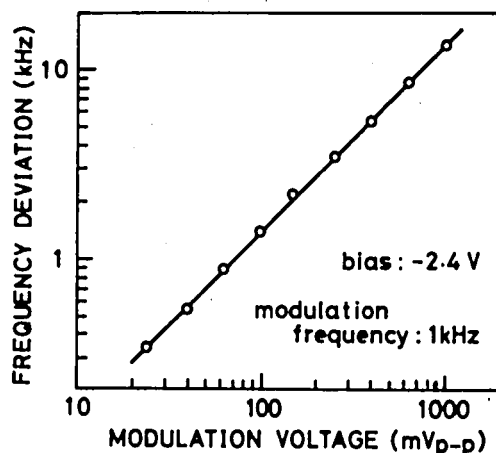


図 4.18 変調電圧と発振周波数偏移の関係

イアス電圧が加えられている。得られた変調特性は、広い電圧範囲にわたって良好な直線性を示している。また、変調感度の周波数特性は10Hz～10kHzの範囲で±1dB以内であった。同じ周波数範囲でのS/N比と歪率は、周波数偏移4.5kHzにおいて、それぞれ約58dB及び約-40dBであった。以上のように、本素子は音声周波数帯域におけるFM変調器として十分に実用になる良好な特性を示すことがわかった。

本節で述べた電圧制御表面波移相器は、ZnO圧電薄膜を用いているため、簡単かつ安定なモノリシック構造を持ち、かつ数V程度の低い電圧で動作するところに大きな特長があると考えられる。本素子は、電圧制御可変発振器あるいは発振器を兼ねたFM変調器として、各種の通信システムにおいて広い応用範囲を持つと思われる。

試作した素子の問題点は、温度特性が35ppm/℃であまり良くないこと、及び可変幅が小さいこと、の2点である。前者については、SiO₂がZnO及びSiとは逆符号の温度特性を持つため、MZOS構造のSiO₂層の厚みを増加させるか、又はMZOS構造の表面に更にSiO₂層を追加することにより改善されると思われる。また可変幅については、結合係数を大きくすることにより改善されるので、図4.15からわかるように、ZnO膜厚を増加させるか、あるいは更に大きな結合係数の得られる、Sezawaモードの表面波²⁵⁾を利用する等の方法があり、これらは今後の課題となる。

4.4 560 MHz帯表面波電圧制御発振器

第3章で述べたように、サファイア基板上にZnO単結晶膜を形成した層状構造は、表面波位相速度が大きくかつ伝搬損失が小さいため、高周波領域における表面波素子材料として好適である。本節ではこのZnO/サファイア構造のUHF帯での応用例として、表面波遅延素子を用いた560MHz帯電圧制御発振器(voltage-controlled-oscillator, VCO)をとりあげる。

VCOは各種の無線機器に広く用いられる重要な回路要素で、通常コイルとパラクタ・ダイオード(可変容量ダイオード)を組み合わせて構成されている。この場合、コイルを使用しているため回路の小型化、無調整化が困難であるという問題点があり、表面波VCOはこのような問題点を解決するものとして注目されている²⁶⁾。特に近年、広く用いられるようになったUHF帯における表面波VCOは、多くの無線通信システムで実用化される可能性を持っていると考えられる。

以下では、試作した表面波遅延素子の構造と特性、およびこれを用いたVCOの特性について述べる。

4.4.1 素子の構造と特性

作製した表面波遅延素子には、マグネトロン・スパッタ法で(01 $\bar{1}$ 2)面のサファイア基板上に形成したZnO単結晶膜を用いた。使用した表面波のモードは、高位相速度と大きな電気機械結合係数を持つことを第3章で明らかにした、1次高次モードRayleigh波である。遅延素子はZnO膜の表面に1組の正規型IDEを通常のフォトリソグラフィ技術で形成したものである。

表4.4にこのIDEの諸元を示す。ZnOの膜厚は約1.7 μ m

で膜厚/波長比は約15%となっている。このときの1次高次モードの位相速度は6270m/s、結合係数 k^2 は約1.5%である(図3.22参照)。位相速度が大きいと、2.8 μ mの広い線幅を有するIDEでも560MHzの中心周波数が得られる。この素子の3dB帯域幅は約25MHz、中心周波数における挿入損失は約20dBであった。素子の寸法は2 \times 2mm²と極めて小さく、TO-5型パッケージに実装することができた。

表4.4 IDEの諸元

周期(波長)	11.2 μ m
電極指幅および間隙	2.8 μ m
交又幅	750 μ m
IDE中心間隔	250 μ m
対数	各15

4.4.2 発振器の構成と特性

前項で述べた表面波遅延素子と増幅器および移相器を組合せて、VCOを試作した。図4.19にその構成を示す。本素子は4.3節で述べた表面波移相器とは異なり、素子自身は可変要素を持たないため、独立した電圧制御移相器により発振条件を変化させ、周波数を可変にしている。この移相器は、バラクタ・ダイオードを用いて分布定数型2段で構成したもので、位相制御感度は0.3 π ラジアン/V、挿入損失は約20dBとなっている。増幅器の利得は図示のように約20dBおよび30dBとした。

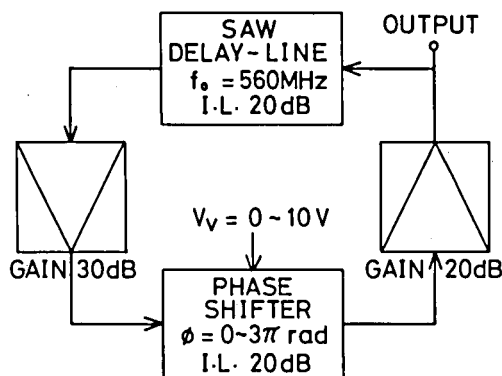


図4.19 VCOの構成

図4.20に試作したVCOの発振出力スペクトラムを示す。スプリアスのない良好な発振特性が得られていることがわかる。図4.21はVCOの被制御特性で、0~10Vの制御電圧に対し、560 \pm 10MHzの可変範囲を得ている。この可変範囲は、自動車電話などの移動無線機にお

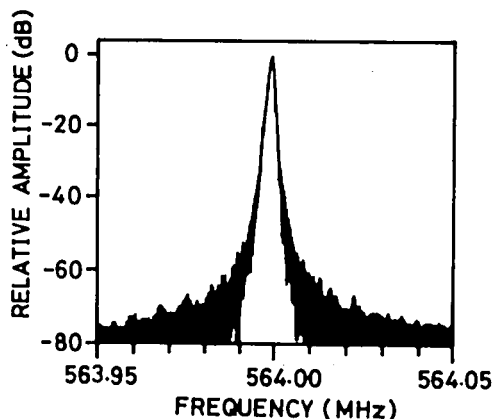


図4.20 発振スペクトラム

表 4.5 VCO の性能

出力周波数	550 ~ 570 MHz
C/N	72 dB
S/N (FM)	52 dB
S/N (PM)	47 dB
出力レベル	-4 dBm
測定条件	C/N: Bw (6 kHz) 25 kHz オフセット S/N: FM 4.5 kHz dev. 20~500 Hz PM 3.5 rad 300~3,000 Hz

る多チャンネル化（広帯域化）にも充分対応できる値である。表 4.5 は、この VCO の性能をまとめたもので、S/N 比および C/N 比は実用上十分な値が得られている。

試作した表面波 VCO は、UHF 帯における VCO の小型化・無調整化の要求を満たすものであると共に、実用上十分な雑音特性と周波数可変範囲を有しており、各種無線機のシンセサイザ用 VCO として適当と思われる。

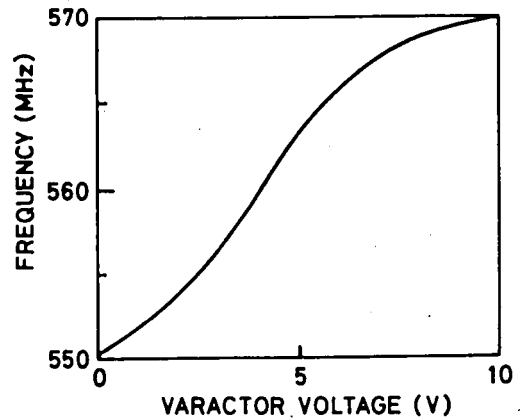


図 4.21 VCO の被制御特性

4.5 自動車電話用 900MHz 表面波フィルタ

ここでは前節に引き続き、ZnO/サファイア構造の応用例として、自動車電話用 900MHz 表面波フィルタを取上げる。近年、自動車電話システムの実用化が進むと共に、装置の小型・軽量化が強く望まれている。この自動車電話装置において、900MHz 帯の搬送波を扱う無線部は、低損失の帯域フィルタを必要としており、従来誘電体フィルタが用いられていたが、形状、重量ともに大きいため、装置全体の小型・軽量化が阻まれていた。表面波フィルタは、これにかわる小型・軽量の素子として極めて望ましいと考えられる。しかし従来の圧電体バルク単結晶を用いて表面波フィルタを作製する場合、900MHz の中心周波数を得るためには、線幅 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な IDE パターンが必要で、電極作製上の困難が著しく大きくなる。ここでは、高位相速度を有する ZnO/サファイア構造の 1 次高次モード表面波を用い、更にスプリット構造電極による 3 次高調波励振を利用することによって、 $2.3\mu\text{m}$ の線幅で 900MHz 表面波フィルタを実現した。また、このフィルタでは低損失が要求されるため、3 電極構造を採用した他、電極抵抗の減少を図り、その結果 6 dB の低挿入損失を得た。

以下では、電極指構造の基本的な検討を行なった後、試作した素子の構造と特性について述べ、その特徴を明らかにする。また、挿入損失の要因について考察を行なう。

4.5.1 電極指構造の検討

表面波トランスデューサに用いられる IDE の電極指構造として、図 4.22 (a) に示す最も基本的な構造、いわゆるソリッド電極と、同図(b)に示す、スプリット電極（またはダブル電極）

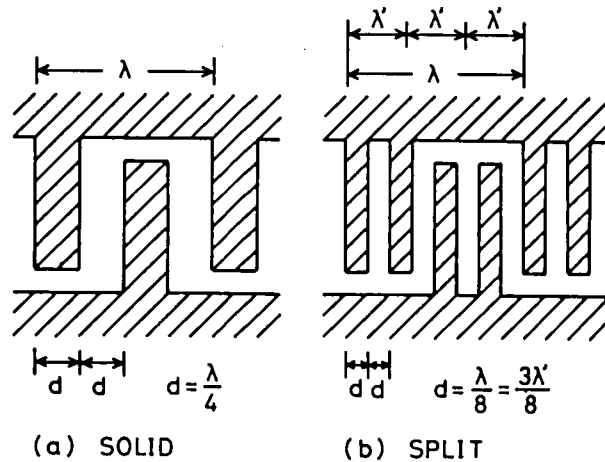


図 4.22 IDE の構造

がよく知られている。これらの IDE の電極指幅 d は、励振される表面波の波長 λ に対し、ソリッド電極の場合 $\lambda/4$ 、スプリット電極の場合 $\lambda/8$ となる（ただし電極指幅と間隙長は同一とする）。またスプリット電極では、3 次の空間高調波が効率よく励振

表 4.6 900 MHz の中心周波数を得るために必要な IDE 電極指幅

電 極 構 造	ZnO/サファイア $V_p = 6000\text{m/s}$	LiNbO ₃ $V_p = 3485\text{m/s}$
ソリッド電極	1.67 μm	0.97 μm
スプリット電極		
基本波	0.83 μm	0.48 μm
3 次高調波	2.50 μm	1.45 μm

されることが知られており²⁷⁾ その場合、高調波の波長 λ' に対し d は $3\lambda/8$ となる。表 4.6 は、これら 3 つの場合について 900MHz の中心周波数を得るのに必要な電極指幅を式： $\lambda = V_p/f_0$ により計算した結果である。ここで、表面波位相速度 V_p は、バルク単結晶材料として代表的な LiNbO₃ の 3485m/s (Y カット・Z 伝搬)¹⁾ および ZnO/サファイア構造の概略値 6000m/s の 2 通りを選んで比較してある。表に示すように、ソリッド電極の場合の電極指幅は、LiNbO₃ では 1 μm 以下となるのに対し、ZnO/サファイアでは約 1.7 μm となり、通常の写真リソグラフィ技術で作製可能な範囲に入る。しかしながら、ソリッド電極の場合には 4.2.1 で述べた電極指端での表面波の機械的反射が問題となる。特に高周波領域では電極膜厚が波長に比べて無視できない大きさとなるため、機械的反射は顕著になる。その結果、TTE による帯域内リップルが非常に大きくなったり、通過帯域の形が変形するなどの問題点が生じる²⁸⁾ これに対し、スプリット電極の場合には機械的反射の影響は、ほとんど無視できるようになる。これは電極指の

周期が $\lambda/4$ （3次高調波に対しては $3\lambda/4$ ）であるため、となり合う電極指からの反射波が逆位相となり、互いに打消し合うためである。このように特性上スプリット電極を用いることが望ましいが、この場合基本波を利用すると電極指幅は表に示すように、ZnO/サファイア構造でも $1\mu\text{m}$ 以下となる。しかし3次高調波の場合には、ZnO/サファイア構造では電極指幅は $2.5\mu\text{m}$ となり、電極作製が極めて容易になる。ところで、高調波を利用すると一般には基本波によるスプリアスが問題となるが、ZnO/サファイア構造の1次高次モードを用い、膜厚/波長比を適切に選ぶと基本波はリーキー波領域に入るため、フィルタ特性にはスプリアス・レスポンスが現われなくなる（図3.22参照）。これはバルク単結晶材料では望めない大きな特徴である。

以上のような考察に基き、本素子では1次高次モードの3次高調波を利用して900MHzの中心周波数を得ることにした。

4.5.2 素子の構造

自動車電話用900MHz帯フィルタの要求特性を表4.7に示す。表4.8は、この要求を満たすように設計、試作した素子の諸元である。ZnO単結晶膜は、第3章で述べたマグネトロン・スパッタ法により作製した。IDEの電極指は前項で述べたようにスプリット構造とし、1次高次モードの3次高調波を利用した。膜厚/波長比は位相速度と結合係数の兼ね合いから、約0.23に選んだ。このときの位相速度は約5700m/sであるので、電極指幅を $2.3\mu\text{m}$ として、中心周波数932.5MHzを得た。また低損失化とTTEリップルの抑圧のため3電極構造を採用し、中央電極に重み付けを施した。重み付け関数は、4.2.1で述べたような方法により決定した。

表4.7 要求特性

中心周波数	932.5 MHz
帯域幅 (1dB)	19 MHz 以上
減衰量	815 MHz 以下 40 dB 以上
	885 MHz 30 dB 以上
	980 MHz 30 dB 以上
	1050 MHz 以上 40 dB 以上
挿入損失	7 dB 以下

表4.8 素子の諸元

IDE（スプリット構造，3電極）	
周期（ 3λ ）	$18.4\mu\text{m}$
電極指幅および間隔	$2.3\mu\text{m}$
交叉幅	$300\mu\text{m}$
対 数 中央 IDE	23 対（重み付）
両側 IDE	各 6 対
伝搬距離（中央-両側 IDE）	$350\mu\text{m}$
材 料	Al， 500\AA 厚
ZnO膜厚(h)	$1.4\mu\text{m}$
h/λ	0.228

電極は、通常の密着露光法によりレジスト・パターンを形成した後、リフトオフ法でAlパターンを形成する方法で作製した。なお挿入損失の一因として、電極抵抗による損失が考えられるので、IDE以外の電極部分（いわゆるバス・バーおよびボンディング・パッド）については、パターン形成を再度実施し、膜厚の増加を図った。

るリップルを除けば、帯域特性の測定結果は計算結果と良く一致していることがわかる。図4.26は電氣的整合をとった時の周波数特性で、整合回路の影響により帯域幅はやや広がっている。この状態での諸特性を表4.9にまとめて示す。帯域幅および帯域外減衰量は表4.7に示した要求を十分に満たしている。中心周波数における挿入損失は6.0dBで、要求値7dBを下回る低損失となっている。通過帯域内のリップルは極めて小さくなっており、4.2.1で述べた3電極構造によるTTE抑圧効果が大きく寄与していることがわかる。

図4.27に本素子の広帯域周波数特性を示す。3つのスプリアス・レスポンスが見られるが、これらはそれぞれ基本モードの基本波(300MHz)、1次高次モードの基本波(450MHz)、基

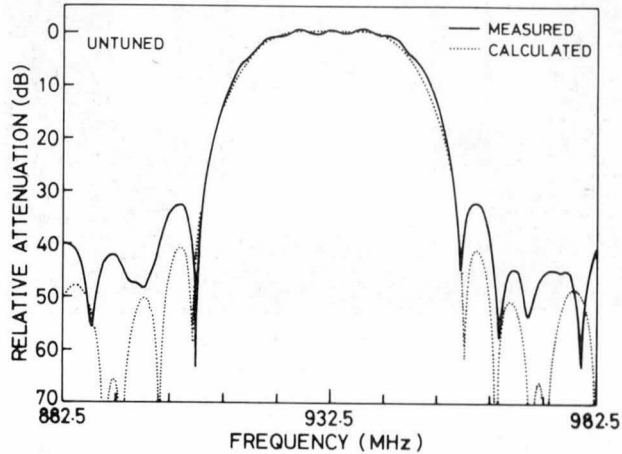
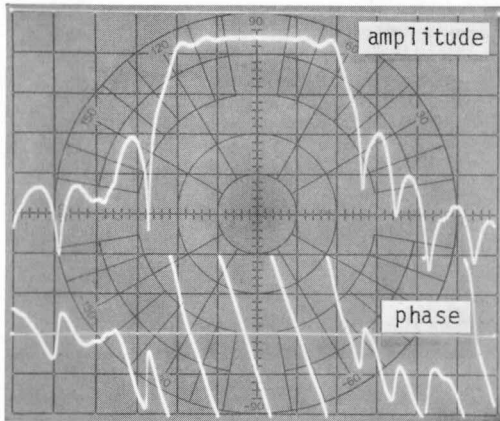
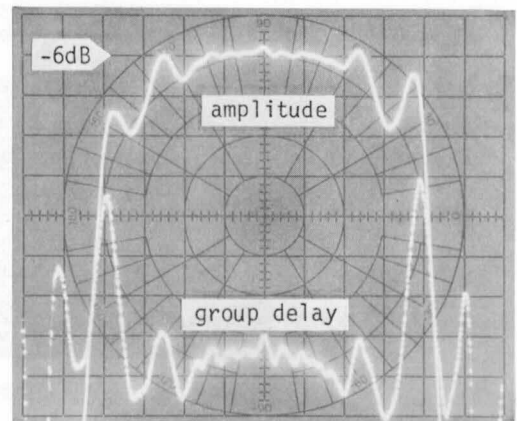


図4.25 非整合時の周波数特性



(a) 横軸: 932.5 ± 60 MHz
縦軸: 振幅 10 dB/div.
位相 90°/div.



(b) 横軸: 932.5 ± 30 MHz
縦軸: 振幅 1 dB/div.
群遅延 10 ns/div.

図4.26 整合時の周波数特性

図 4.23 に試作した素子の電極写真を示す。電極部分の寸法は、 $1.2 \times 1.0 \text{ mm}^2$ と極めて小型である。この素子を $2.2 \times 2.5 \text{ mm}^2$ のチップに切り出し、図 4.24 に示すように外形 $6 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$ のセラミック製フラット・パッケージに収容した。

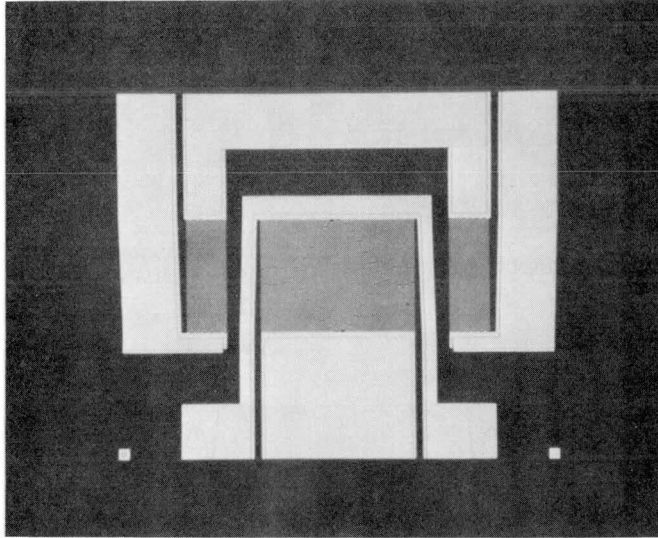


図 4.23 900 MHz 帯フィルタの電極写真
(パターン部分の寸法： $1.2 \times 1.0 \text{ mm}^2$)

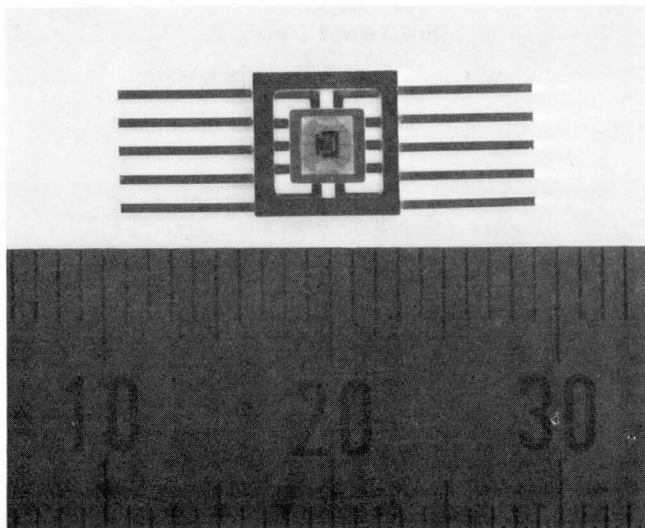


図 4.24 パッケージに収容した 900 MHz 帯フィルタ

4.5.3. 特 性

試作した素子の 50Ω 測定系における周波数特性を図 4.25 に示す(電氣的整合はとれていない)。図中の点線は、4.2.1 で述べたデルタ関数モデルにより計算した周波数特性である。TTEによ

本モードの3次高調波(700MHz)によるものである。これらのうち1次高次モードの基本波は、前項で述べたようにリーキー波となっているため、レスポンスは極めて微弱である。また基本モードによる2つのレスポンスも、主レスポンスに対し30dB以上減衰しており、実用上問題とはならない。

本素子の中心周波数温度係数は $-35\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であった。この値は3.3.4で示したTCDの測定結果と一致している。なおこの値から使用温度範囲： $-30\sim 70^{\circ}\text{C}$ における中心周波数変動幅を計算すると約3.2MHzとなるが、この素子の通過帯域幅は仕様に比べ約9MHz広がっているため、この温度範囲内で十分に仕様を満足する。

4.5.4 挿入損失の分析

試作した素子の挿入損失は前述のように6dBであった。

表4.10は、その要因を分析した結果である。以下、各要因について説明を加える。

双方向性損失はIDEの双方向特性から必然的に生じる損失であり、3電極構造の場合3dBとなる。重み付け損失は、Waldron²⁹⁾が示している方法により本素子の場合について計算した結果、約0.8dBとなった。伝搬損失

は、3.4.4で述べた930MHzにおける測定値、18dB/cmと本素子の伝搬距離350 μm から、約0.6dBと算出される。ただし本素子では h/λ が前述の測定時よりも大きいため、伝搬損失はこれよりもやや大きくなっている可能性がある。電極抵抗による損失 L_e は、それぞれのIDEについて次式により計算できる。³⁰⁾

$$L_e[\text{dB}] = 10 \log (1 + R_e/R_a) \quad (4.4)$$

ここで R_e は等価直列抵抗、 R_a は放射抵抗である。 R_e 、 R_a の実測値を用いて計算した結果、電極抵抗損失は約1.1dBとなった。

表 4.9 試作した 900 MHz フィルタ の特性

中心周波数	932.5 MHz
帯域帯 (1 dB)	28 MHz
減衰量	815 MHz 以上
	885 MHz
	980 MHz
	1050 MHz 以上
挿入損失	6.0 dB

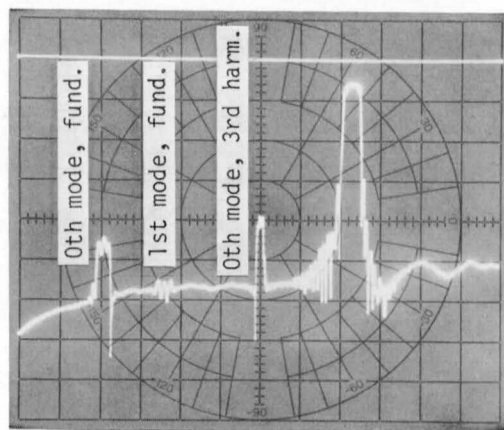


図 4.27 広帯域周波数特性
横軸：100—1300 MHz
縦軸：10 dB/div.

表 4.10 挿入損失の分析結果

双方向性損失	3 dB
重みづけ損失	0.8 dB
伝搬損失	0.6 dB
電極抵抗損失	1.1 dB
その他	0.5 dB
計	6.0 dB

以上の計算可能な損失以外に 0.5 dB の損失が存在するが、これは表面波ビームの広がりやバルク波への変換に起因する損失、マッチング回路の損失などによるものと考えられる。

以上に述べたように、ZnO/サファイア構造を用いることにより、容易に作製し得る電極指幅 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ の IDE で、実用的な低損失の 900 MHz 帯表面波フィルタを実現することができた。バルク単結晶材料に比べてやや大きい伝搬損失も、実際の素子ではほとんど問題とならないことが明らかとなり、ZnO/サファイア構造の UHF 帯域における実用性が確認されたといえる。

4.6 GHz 帯表面波フィルタ

ZnO/サファイア構造を用いた表面波素子の GHz 帯での実用性を確認するため、中心周波数 2.2 GHz および 4.4 GHz の表面波フィルタを試作した。これまでに報告されている表面波素子の最高動作周波数は、Lau ら³¹⁾ が水晶基板上の SSBW (surface-skimming-bulk-wave) を用いて実現した 3.4 GHz であると思われるが、ここで試作した 4.4 GHz 表面波フィルタは、これを大きく越えるものである。

以下、試作した素子の構造と電極形成法および特性について述べる。

4.6.1 素子の構造と電極形成法

本素子の作製に用いた ZnO/サファイア構造は、4.4 及び 4.5 節で述べた素子の場合と同様、マグネトロン・スパッタ法で作製したものである。表 4.11 に作製した 2 種類の素子の諸元を示す。電極指構造と使用する表面波モードは、前節で述べた 900 MHz フィルタの場合と同様で、スプリット構造電極により励振される 1 次高次モード表面波の 3 次高調波を利用した。その結果、電極指幅 $0.875\text{ }\mu\text{m}$ で 2.2 GHz、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ では 4.4 GHz のこれまで得られなかった高い中心周波数が実現できる。なお 2.2 GHz 素子では 2 電極構造、4.4 GHz 素子では 3 電極構造を用い

表 4.11 GHz 帯フィルタの構造

	2.2 GHz 帯フィルタ	4.4 GHz 帯フィルタ
IDE		
構造	スプリット構造 正規型, 2 電極	スプリット構造 正規型, 3 電極
周期 (3λ)	$7\text{ }\mu\text{m}$	$4\text{ }\mu\text{m}$
電極指幅	$0.875\text{ }\mu\text{m}$	$0.5\text{ }\mu\text{m}$
交叉幅	$300\text{ }\mu\text{m}$	$150\text{ }\mu\text{m}$
対数	各 15 対	中央 IDE 15 対 両側 IDE 各 10 対
伝搬距離	$160\text{ }\mu\text{m}$	$100\text{ }\mu\text{m}$
材料	Al, $1000\text{ }\text{\AA}$ 厚	Al, $500\text{ }\text{\AA}$ 厚
ZnO 膜厚 (h)	$1.0\text{ }\mu\text{m}$	$0.27\text{ }\mu\text{m}$
h/λ	0.43	0.20

た。いずれの素子についても重み付けは行なっていない。

上述のように本素子の IDE の電極指幅はサブミクロン領域にあり、通常の光学的露光法によるパターン形成は極めて困難である。ここでは容易にサブミクロン・パターンが形成できる電子ビーム直接露光法により電極形成を行なった。使用した電子ビーム露光装置は、走査形電子顕微鏡（日本電子、JSM-35）を改造したもので、電子ビームの偏向系とブランキング機構を電子計算機により制御して、所定の露光パターンを得ることができるようになっている。偏向系の位置分解能は露光面で $0.125\ \mu\text{m}$ 、最大露光面積は $1 \times 1\text{mm}^2$ である。露光条件は、加速電圧 25kV 、ビーム電流 $1.2 \times 10^{-9}\text{A}$ 、走査速度 $1 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ とした。従って露光量は $1.2 \times 10^{-4}\text{C}/\text{cm}^2$ となる。

パターン形成は次のような方法で行なった。

- ① ZnO/サファイア基板にレジストとして PMMA（ポリメチルメタアクリレート）を塗布する。レジスト膜厚は約 5000\AA とした。
- ② 170°C で 20 分間プリベークを行なう。
- ③ 電子ビーム露光時のチャージアップを防ぐため、レジスト表面に厚さ約 200\AA の Al 膜を真空蒸着する。
- ④ 電子ビーム露光を行なう。
- ⑤ 上記の Al 膜を NaOH 水溶液により除去する。
- ⑥ 現像処理を行なう。現像液は MIBK（メチルイソブチルケトン）と IPA（イソプロピルアルコール）を 3：7 の割合で混合したものをを用いた。
- ⑦ 現像処理により露出した ZnO 膜の表面を清浄にするため、 O_2 雰囲気中で短時間スパッタ・エッチングを行なう。
- ⑧ 電極となる Al 膜を真空蒸着する。
- ⑨ 加熱したキシレン中での超音波洗浄により、レジストパターンをリフトオフし、電極パターンを得る。

以上のプロセスのうち⑦は電極膜の接着性を向上させるため特に重要である。この処理を行なうことにより、後のリフトオフ処理やリード線のボンディングに充分耐えられる。接着性の良い電極膜が得られる。

図 4. 28 に完成した素子の電極写真を示す。図 4. 29 は、 2.2GHz 素子の IDE の拡大写真である。電極指幅と間隙はほぼ 1：1 になっており、電極指のエッジもなめらかで、良好なパターンが得られていることがわかる。

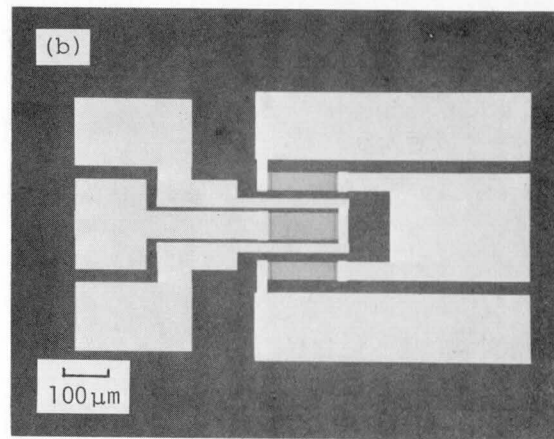
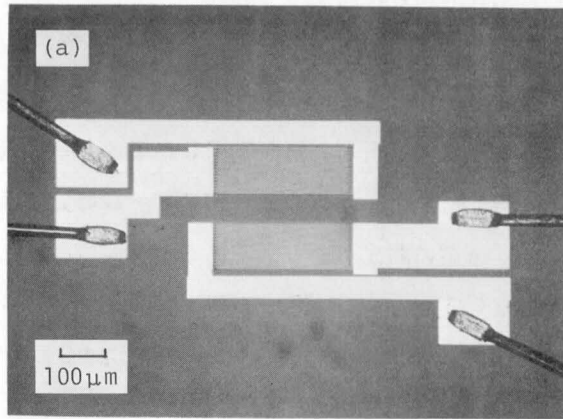


図 4.28 GHz 帯フィルタの電極写真
(a) 2.2GHz 素子 (b) 4.4 GHz 素子

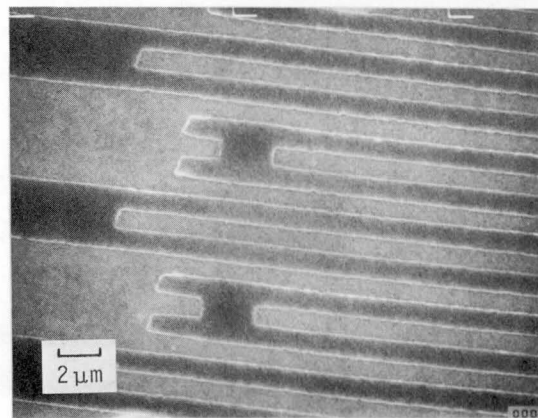


図 4.29 2.2GHz フィルタの電極指部分

4.6.2 特 性

作製した 2.2 GHz 帯フィルタの周波数特性を図 4.30 に示す。中心周波数は 2.21 GHz, 3 dB 帯域幅は約 30 MHz となっている。中心周波数における挿入損失は 12.5 dB であった。この値はこれまでに報告されている同程度の中心周波数を持つ表面波フィルタの挿入損失に比べ、かなり小さい。(例えば, LiNbO_3 を用いた 2.0 GHz フィルタで 16 dB³²⁾ AlN /サファイア構造を用いた 2.148 GHz フィルタで 21 dB³³⁾ などの値が報告されている。) 上述の測定ではマッチン

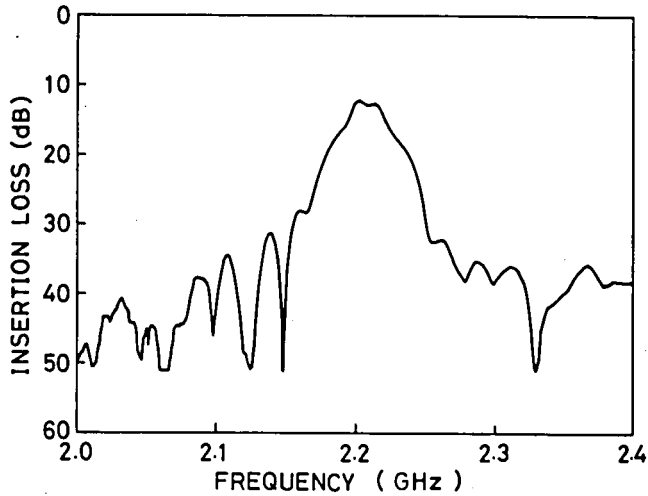


図 4.30 2.2 GHz フィルタの周波数特性

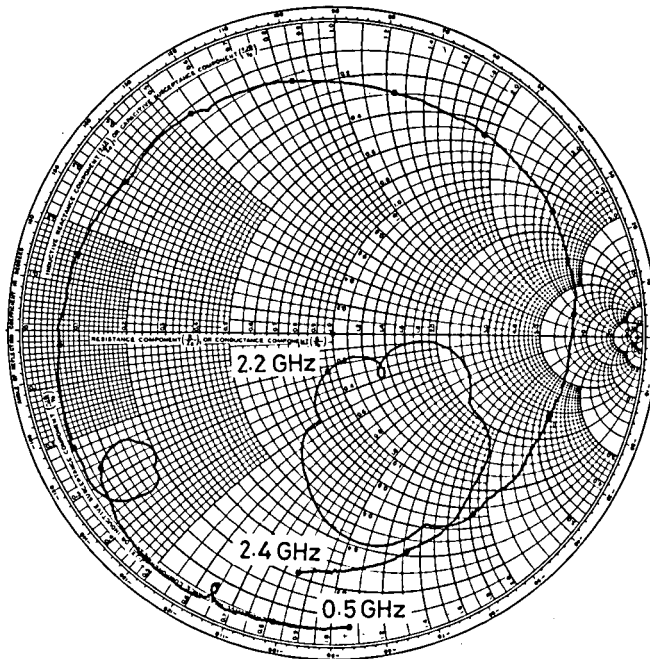


図 4.31 2.2 GHz フィルタのインピーダンス特性

グ回路を使用していないが、図 4.31 に示す IDE のインピーダンス特性からわかるように、中心周波数 2.2 GHz での素子インピーダンスがグラフ中央、すなわち信号源インピーダンスにほぼ一致しており、ミスマッチングによる損失はほとんど無視できるといえる。従って本素子の挿入損失のうち 6 dB の双方向性損失を除いた部分は、主に伝搬損失と電極抵抗による損失と考えられる。本素子における伝搬損失を調べるため、伝搬距離のみ異なる同様のフィルタを試作し、その挿入損失を比較したところ、伝搬損失は約 240 dB/cm であることがわかった。この結果から本素子の挿入損失中、伝搬損失による部分を算出すると約 3.8 dB となる。一方、3.3.4 項で示した 930 MHz における伝搬損失値 18 dB/cm から、2.2 GHz での値を計算すると約 140 dB/cm となる（周波数の 2 乗に比例すると仮定）。本素子では h/λ が 0.43 と大きいため前記のように伝搬損失が大きくなっているものと思われ、この点では h/λ をより小さく選ぶ方が望ましい。

電極抵抗による損失については、周波数が高く素子自体のインピーダンス特性を正確に測定することが難しいので、前節で述べた方法により電極抵抗損失を評価することは困難である。しかし本素子では 900 MHz フィルタの場合のような低抵抗化の工夫をしていないので、2 dB 程度の電極抵抗損失はあるものと考えられ、伝搬損失とあわせて、ほぼ本素子の挿入損失を説明できる。以上の考察から、3 電極構造の採用や ZnO 膜厚の最適化、電極抵抗の減少により、2.2 GHz においても 10 dB 以下の低損失の表面波フィルタを得ることは可能であると思われる。

図 4.32 は本素子の広帯域周波数特性で、900 MHz フィルタの場合と同様 3 つのスプリアス

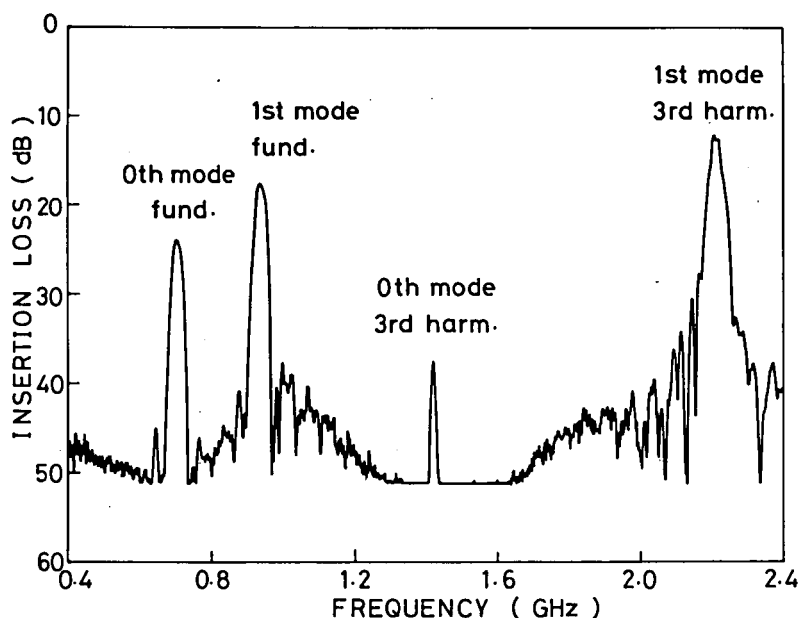


図 4.32 2.2 GHz フィルタの広帯域周波数特性

が見られる。 h/λ が大きいと1次高次モードの基本波がリーキー波とならず、0.9 GHz 付近に大きなスプリアス・レスポンスとして現われている。この点でも h/λ は、より小さくすることが望ましい。

次に、4.4 GHz 帯フィルタの特性について述べる。図 4.33 は、この素子の非整合状態での周波数特性である。中心周波数は 4.37 GHz、3 dB 帯域幅は約 50 MHz、中心周波数における挿入損失は 18 dB となっている。図 4.34 は、スタブ・チューナにより電氣的整合をとった場合の特性で、挿入損失は 2 dB 減少し、16 dB となった。なお、この場合帯域外で大きな減衰量が得られているのは、スタブ・チューナの Q が高いためであり、表面波素子自体の特性ではない。この素子における伝搬損失は直接には測定していないが、930 MHz でのデータから計算

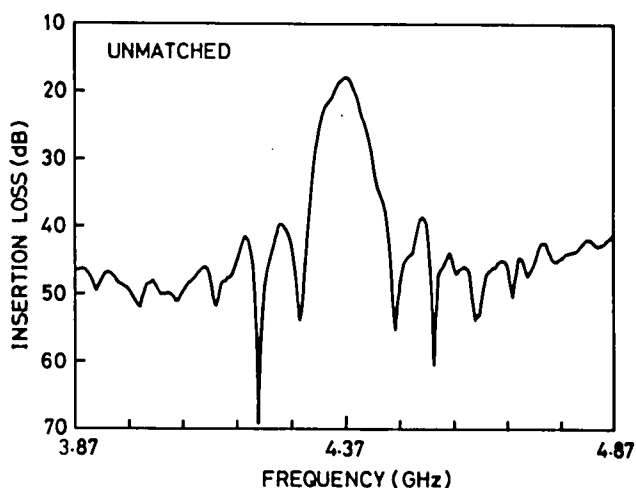


図 4.33 4.4 GHz フィルタの周波数特性 (非整合時)

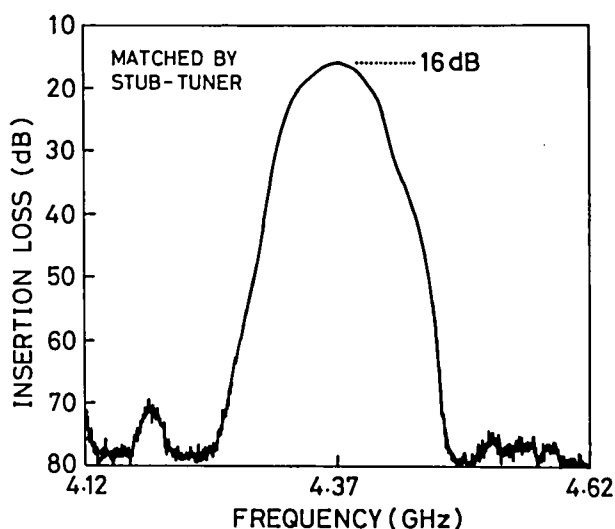


図 4.34 4.4 GHz フィルタの周波数特性 (整合時)

すると挿入損失への寄与は約 4 dB となる。本素子の h/λ 値は 930 MHz での測定の場合と同程度であるので、上記の見積りはほぼ妥当と思われる。従って本素子では、3 電極構造における双方向性損失 (3 dB) と伝搬損失以外に約 9 dB の損失が存在することになり、電極抵抗損失や電極指エッジ部でのバルク波への変換による損失などがかなり大きく寄与しているものと思われる。

以上に述べたように、ZnO/サファイア構造を用いることにより、電極指幅 $0.875\text{ }\mu\text{m}$ で 2.2 GHz、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ で 4.4 GHz の極めて高い中心周波数を有する表面波フィルタを実現することができた。しかもその挿入損失は、2.2 GHz 素子で 12.5 dB、4.4 GHz 素子で 16 dB と十分に実用的なレベルにあった。ZnO/サファイア構造が、GHz 帯表面波素子用の基板材料として好適であり、表面波素子の動作周波数の上限を拡張するものであることが明らかになったといえる。

4.7 ま と め

本章では高周波スパッタ法により作製した多結晶および単結晶の ZnO 圧電薄膜の応用例として各種の弾性表面波素子を取りあげ、その構成と得られた素子の特性について詳述し、その特徴を明らかにした。試作した各素子についてまとめると、次のようになる。

(a) ZnO/ガラス構造を用いたテレビ用 VIF フィルタ

- 1) 優れたフィルタ特性と低い挿入損失 (3 電極素子で 12 dB) が得られた。
- 2) ガラス基板材料の選択により、約 $-6\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の小さい中心周波数温度係数が得られた。
- 3) 各種の試験結果から、高い信頼性を持つことが確認された。
- 4) ガラス基板を使用するため、低コスト化が可能と考えられる。

(b) ZnO/Si 構造を用いた表面波移相器

- 1) 約 5 V の低い制御電圧で 67° の位相変化量が得られた。
- 2) モノリシック構造であるため、従来のバルク単結晶材料による分離媒質型の素子に比べ構造が簡単であり、信頼性も高いと考えられる。
- 3) VCO や FM 変調器など広い応用範囲を持つと考えられる。

(c) ZnO/サファイア構造を用いた 560 MHz 帯 VCO

- 1) 高位相速度を有する 1 次高次モード表面波を利用することにより、IDE の電極指幅 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ で 560 MHz の中心周波数を実現した。
- 2) 0 ~ 10 V の制御電圧に対し 20 MHz の広い可変幅を得た。
- 3) 実用上十分に良好な雑音特性を得た。

(d) ZnO/サファイア構造を用いた自動車電話用 900 MHz 帯フィルタ

- 1) スプリット構造の IDE により励振される 1 次高次モード表面波の 3 次高調波を利用する

ことにより、電極指幅 $2.3\ \mu\text{m}$ で 930MHz の中心周波数を実現した。

2) 3電極構造の採用や電極抵抗の減少により、 6dB の低挿入損失を得た。

(e) ZnO/サファイア構造を用いたGHz帯フィルタ

1) 900MHz フィルタと同様に1次高次モード表面波の3次高調波を利用し、電極指幅 $0.875\ \mu\text{m}$ で 2.2GHz 、 $0.5\ \mu\text{m}$ で 4.4GHz の高い中心周波数を得た。 4.4GHz の中心周波数は、これまでに報告された表面波素子の中で最も高いものであると思われる。

2) 挿入損失は 2.2GHz 素子で 12.5dB 、 4.4GHz 素子で 16dB と実用的な値であった。

以上に示したように、ZnO圧電薄膜は基板材料の選択により多様な表面波素子を実現し得る材料であり、バルク単結晶材料とは異なる特徴的な表面波素子材料として極めて有用であると考えられる。

参 考 文 献 (第4章)

- 1) 電子材料工業会編：「表面波デバイスとその応用」日刊工業新聞社 (1978).
- 2) B. Hunsinger: 1979 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 541.
- 3) T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 20-3 (1981) 99.
- 4) T. Mitsuyu, O. Yamazaki, K. Ohji and K. Wasa: Ferroelectrics 42 (1982) 233.
- 5) T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa: 1981 IEEE Ultrasonics Symp. Proc., p. 74.
- 6) A. J. DeVries, R. Adler, J. F. Dias and T. J. Wojcik: 1969 IEEE Ultrasonics Symp. paper G5.
- 7) T. Shiosaki, E. Ieki and A. Kawabata: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 475.
- 8) 三露, 黄地, 小野, 山崎, 和佐: ナショナル・テクニカル・レポート 22 (1976) 905.
- 9) C. S. Hartmann, D. T. Bell and R. C. Rosenfeld: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-21 (1973) 162.
- 10) R. H. Tancrell: IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-21 (1974) 12.
- 11) C. F. Vasile: ibid. 7.
- 12) A. J. DeVries: 1973 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 441.
- 13) R. B. Brown: IEEE MTT Symp. Proc. (1975) 359.
- 14) J. H. Collins, H. M. Gerard, T. M. Reeder and H. J. Show: Proc. IEEE 57 (1969) 833.
- 15) K. Yamanouchi, F. Nyffeler and K. Shibayama: 1975 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 317.
- 16) A. J. DeVries, J. F. Dias, J. N. Rypkema and T. J. Wojcik: IEEE Trans. Broadcast Television Receivers BTR-17 (1971) 16.
- 17) M. F. Lewis: Electron. Lett. 8 (1972) 553.
- 18) 瀬恒, 磯辺, 藤原: ナショナル・テクニカル・レポート 25 (1979).
- 19) 谷, 千田, 新川, 田附: 同上 24 (1978) 134.
- 20) G. S. Kino: Proc. IEEE 64 (1976) 724.
- 21) J. D. Crowley, J. F. Weller and T. G. Giallorenzi: Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 558.
- 22) B. A. Auld: "Acoustic Fields and Waves in Solids, Pt. II" (Wiley-Interscience, New York, 1973) Ch. 12.
- 23) G. S. Kino and R. S. Wagers: J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480.
- 24) M. F. Lewis: 1973 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 344.
- 25) G. S. Kino: 1979 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 900.
- 26) 文献 1) p. 183.

- 27) H. Engan: IEEE Trans. Sonics Ultrason. **SU-22** (1975) 395.
- 28) C. Dunnrowicz, F. Sandy and T. Parker: 1976 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 386.
- 29) R. A. Waldron: IEEE Trans. Sonics Ultrason. **SU-19** (1972) 448.
- 30) K. M. Lakin: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **MTT-22** (1974) 418.
- 31) K. F. Lau, K. H. Yen, R. S. Kagiwada and A. M. Kong: 1980 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 240.
- 32) D. B. MacDonald: 1977 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 792.
- 33) J. C. Thorpe and K. M. Yen: 1979 IEEE Ultrasonics Symp. Proc. p. 882.
- 34) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley-Interscience, New York, 1969).

第5章 非晶質 LiNbO_3 薄膜の作製とその誘電的性質

5.1 序

第1章でも述べたように、スパッタ法は、液相成長法や気相成長法と異なって、非熱平衡状態における薄膜作製法であることに大きな特徴があると考えられる。通常用いられる条件でスパッタされた粒子の平均エネルギーは10～数10 eVに達することが知られている。¹⁾このような高エネルギーの粒子が直ちに基板上に堆積することから、スパッタ法における非熱平衡の程度は非常に大きいといえる。(同じく非熱平衡状態における薄膜作製法である、通常の真空蒸着法では、蒸発粒子のエネルギーは高々0.2 eV程度である。)一般にスパッタ法によると比較的低い基板温度でも良好な結晶性を持った膜が得られる傾向があるという現象には、上述の特徴が大きく寄与しているものと考えられる。

このような特徴を別の面で利用するものとして、熱平衡状態では得られない構造を持った物質を作製する試みが挙げられるであろう。すでに第2章で示したように、シレナイト族化合物の場合、ある程度低い基板温度では非晶質あるいは準安定状態である δ 相の膜がスパッタ法により作製された。本章では最近、非晶質状態において興味ある性質が報告されている。²⁾ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)をとりあげ、その非晶質薄膜の作製と誘電的性質などについて述べる。³⁾

LiNbO_3 はよく知られているように、大きな圧電性や電気光学効果を示す強誘電体である。^{4,5)} 1977年、Glass等²⁾は、この LiNbO_3 および同族結晶である LiTaO_3 の非晶質薄膜を roller-quench 法、すなわち高速回転するドラム上に融液を落下、急冷する方法により作製した。得られた非晶質 LiNbO_3 は、350℃および500℃付近で比誘電率が 10^5 を越える大きなピークを示すことや、焦電効果が観測されること等、強誘電体的な性質を持つことが報告された。 LiNbO_3 結晶のキューリー点は、1200℃付近にあり、上記のような誘電率の異常は結晶状態では全く見られない現象である。強誘電性は常識的には結晶状態においてのみ考え得る性質であるが、Lines⁶⁾は非晶質体においても、誘電的に「ソフト」な局所的ユニット(原子団)が存在し、かつそれらの間の双極子相互作用がある程度長距離に及ぶならば、強誘電性が生じる可能性があることを理論的に指摘した。しかし上述の実験結果が、強誘電性の存在を示すものであるかどうかは未だ明らかでなく、極めて興味深い課題であるといえる。

ところで、Glass等は上述の報告の後、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 、 KTaO_3 などの非晶質薄膜のイオン伝導性について実験結果を報告しており、⁷⁾ また同グループのNassauらは(Li、

Na, K)(Nb, Ta)O₃ 系について、非晶質化の可能な組成範囲や結晶化過程に関する詳細な検討を行なっている。^{8,9)} また、Tsuyaら^{10,11)}は1978年に、Glassらとは独立にLiNbO₃およびPbTiO₃の非晶質薄帯の作製を行ない、その後特に非晶質PbTiO₃についてTakashigeらと共に、結晶化過程や誘電特性に関する研究を進めている。¹²⁻¹⁴⁾

以上のように、強誘電性物質の非晶質状態に関する研究は、この数年間に急速に進展しており、「非晶質高誘電体」とも言うべき興味ある分野が形成されつつあるといえる。¹⁵⁾ しかしながら、この分野の研究は緒についたばかりであり、様々な現象の機構についてはまだ不明な点が多い。本章で述べる研究結果は、この分野に一つの基礎的な知見を加えるものであるといえる。

さて、これまでに発表された「非晶質高誘電体」は全てroller-quench法により作製されたものであった。本章で述べるスパッタ法による非晶質LiNbO₃薄膜の作製は、初めての試みであると思われる。従来の方法で作製された試料は数mm角の大きさと、厚みも不均一であったが、スパッタ法によると広い面積にわたって均一な膜厚を有する薄膜を形成することができ、質的にも極めて均一であると考えられることから、再現性のよい結果が得られるものと期待される。

また従来報告では誘電的性質に関して、特定の周波数における誘電率の温度依存性が主として論じられ、誘電損失や、誘電分散現象についてはデータもほとんど示されていない。本実験ではこれらの点についても詳細な測定を行ない、誘電的性質の総合的な分析、検討を試みる。

以下では、試料の作製法と得られた試料の構造および組成に関する分析結果を述べたあと、誘電的性質の測定結果を示し、考察を加える。

5.2 試料の作製

非晶質薄膜を作製する場合、結晶化を防ぐために基板温度はできるだけ低く保つことが望ましい。そのため、ここでは基板が放電プラズマから分離され、電子の入射量も少ないマグネトロン・スパッタ法を採用した。用いた装置は、第3章で述べたZnO単結晶膜の作製に使用した高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ装置と同一のものである(図3.14参照)。ただし、基板ホルダは上述の目的のため水冷を行なった。その結果スパッタ中の基板温度は、ほぼ室温付近に保持することができた。

ターゲットには、直径10cmのステンレス製の皿状容器に満たしたLiNbO₃粉末を用いた。このLiNbO₃粉末は、化学量論比に混合したLi₂CO₃(99%)とNb₂O₅(99.5%)粉末をプレス成形した後、空气中1000℃で約5時間焼成、反応させ、粉碎したもので、X線回折により完全なLiNbO₃となっていることが認められた。基板には鏡面研磨された厚さ約0.5mmの熔融石英板

を用いた。なお、分析用の1部の試料についてはSiウェハーを使用した。

表5.1にスパッタ条件を示す。なお、実際のスパッタ蒸着に先だち、約30分間プリスパッタを行なった。

以上に述べた方法により作製した膜は無色透明で、表面は図5.1に示すように極めて平滑であった。

表5.1 スパッタ条件

ターゲット直径	100mm ϕ
ターゲット・基板間隔	60mm
スパッタ・ガス	Ar + O ₂ (1:1)
ガス圧	5×10^{-3} Torr
基板温度	$\sim 25^{\circ}\text{C}$ (水冷)
高周波電力	200 W
成長速度	$0.38 \mu\text{m/h}$
膜厚	$0.5 - 1.0 \mu\text{m}$

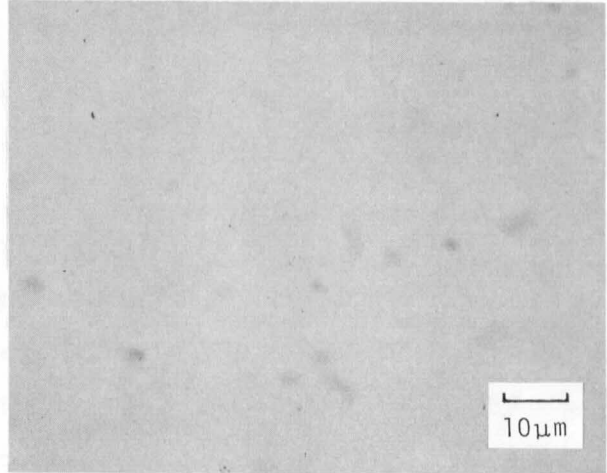


図5.1 非晶質LiNbO₃スパッタ膜表面の光学顕微鏡写真

誘電特性の測定に用いる試料としては、図5.2に示すようなサンドイッチ構造の素子を作製した。すなわち、まず下部電極としてAu/Cr膜(膜厚2000 Å/200 Å)を基板面に真空蒸着した後、LiNbO₃膜(膜厚約5000 Å)を作製、その後さらに上部電極としてAu膜(2000 Å)を真空蒸着して素子を構成した。上下の電極は何れもメタルマスクによりストライプ状に作製し、それらの交叉部分の面積は0.08 mm²とした。なお、上部電極のリード線接続部分は、さらにAu/Cr膜を重ねて補強してある。リード線にはAu線を用い、超音波ボンディングで接続した。この構造により、600°C程度の高温まで安定に誘電特性を測定することができた。

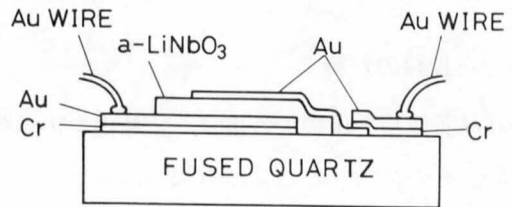


図5.2 誘電特性測定用試料の構造

5.3 試料の分析結果

5.3.1 X線および電子線回折

前節で述べた方法によって得られた膜の構造を、X線回折法および電子線回折法により調べ

た。

図 5.3(a)は、膜厚約 $1\mu\text{m}$ の as-grown 膜の X 線回折図形である。結晶相を示すピークは全く見られず、いわゆるハローパターンとなっており、非晶質の膜が得られていることがわかる。この膜の結晶化温度を調べるため、種々の温度で熱処理を行なった。熱処理は空气中で約 1 時間実施した。熱処理温度が 450°C までの場合、膜の X 線回折図形は as-grown のものと同様であり、結晶化は観測されなかった。 500°C で熱処理を行なった場合の X 線回折図形を図 5.3 (b) に示す。この場合、回折図形は図 5.3 (c) に示す LiNbO_3 粉末の標準回折図形 (ASTM カード # 20-631) と一致しており、膜は LiNbO_3 の多結晶となったことがわかる。 LiNbO_3 以外の回折ピークが見られないことから、膜の組成はターゲット組成すなわち化学量論比に近い状態であることが推測される。なお、図 5.3 (b) において (006), (018), (10.10) などの c 面あるいはこれに近い面の回折ピークが標準回折図形に比べて相対的に強くなっており、結晶化した膜は弱い c 軸配向性を持っていると思われる。

上記のように、非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の結晶化温度は約 500°C であることがわかったが、これは roller-quench 法で作製された LiNbO_3 において、示差熱分析法で観測された結晶化温度²⁾と一致している。

図 5.4 (a) および (b) は、それぞれ as-grown 膜および 500°C 熱処理後の膜の反射電子線回折

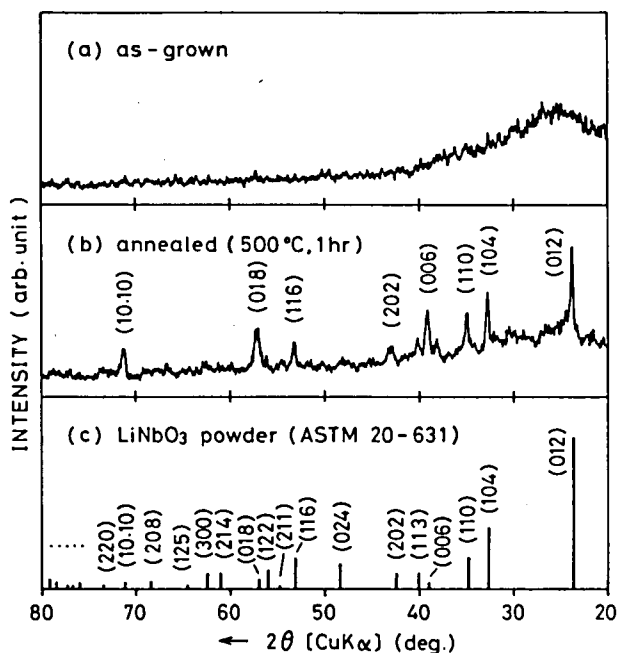


図 5.3 X 線回折図形

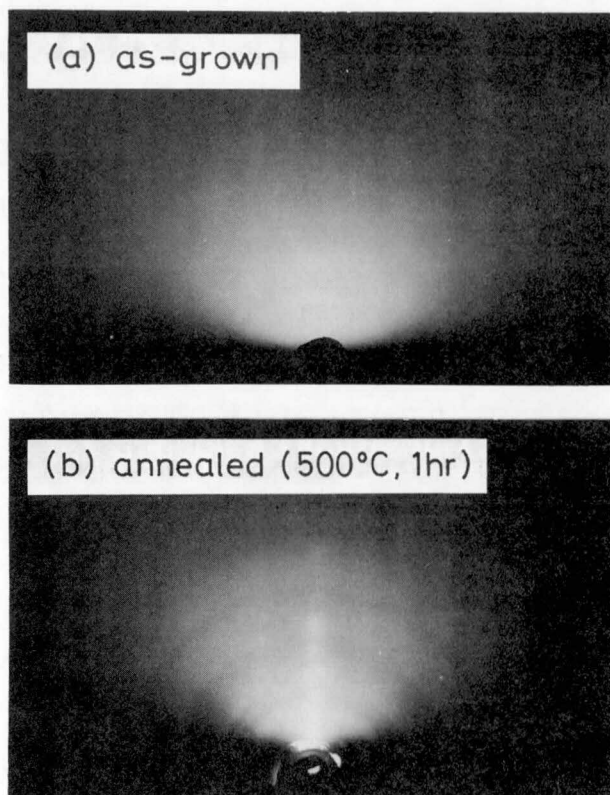


図 5.4 反射電子線回折像

像である。X線回折の結果と同様、as-grown 膜は非晶質となっていることがわかる。また熱処理後の試料の場合は、リング状の回折像と共に、基板に垂直な方向にスポットが現われており、これもX線回折の結果と同様、弱い配向性を持った多結晶膜であることを示している。

5.3.2 赤外線吸収

as-grown の膜について、赤外線吸収スペクトルの測定を行なった。この場合、基板には波長約 $25\ \mu\text{m}$ までの赤外線に対し透明な Si ウェハを用いた。膜厚は約 $1\ \mu\text{m}$ である。図 5.5 に測定結果を示す。図中には、結晶質の LiNbO_3 および roller-quench 法で作製された非晶質 LiNbO_3 について Nassau ら⁹⁾ が測定したスペクトルも併せて示してある。

結晶質の LiNbO_3 の場合、 $650\ \text{cm}^{-1}$ 付近および $365\ \text{cm}^{-1}$ 付近にピークを持つ顕著な吸収帯が見られる。Barker ら¹⁶⁾ は LiNbO_3 結晶の格子振動モードについて詳細な解析を行っており、それによると上記の吸収帯は Nb 原子を囲む酸素八面体構造 (NbO_6) の振動モードに対応するものとして説明される。非晶質 LiNbO_3 の場合には、上記の 2 つのピークが分離せず、1 つのブロードな吸収帯を形成しており、非晶質状態における格子の乱れを反映しているものと考え

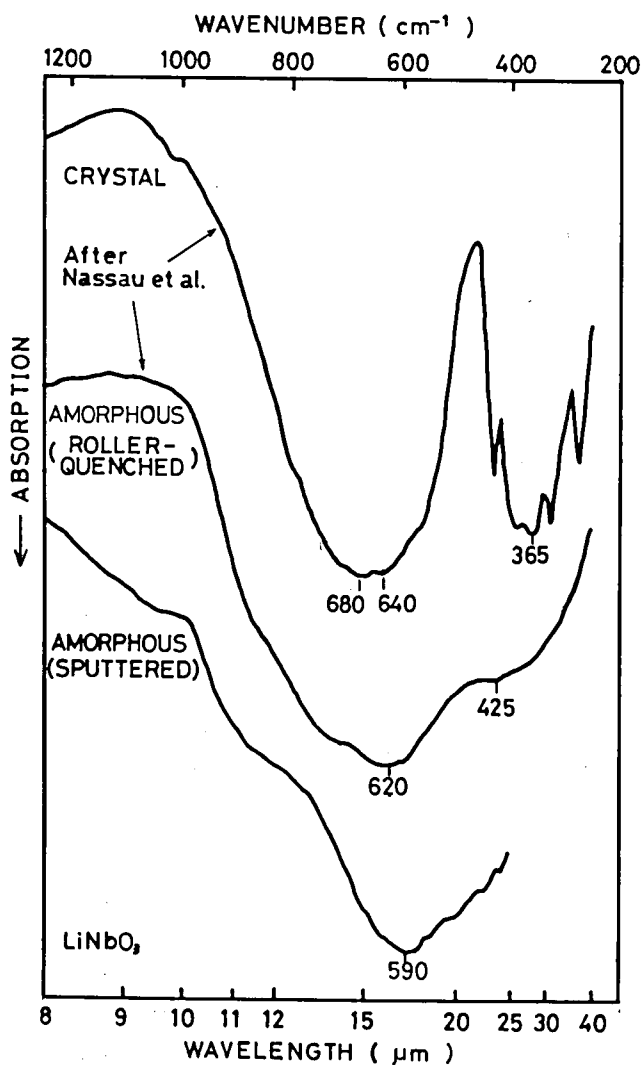


図 5.5 赤外線吸収スペクトル

られる。スパッタ法で作製した膜のスペクトルは、roller-quench法による非晶質体のそれに比べて、吸収ピークの位置がやや長波長側にずれているが、概ね一致した傾向を示している。これは、両者におけるNb-Oネットワーク構造の状態に大きな差がないことを示しているものと考えられる。

5.3.3 オージェ電子分光分析

非晶質 LiNbO_3 薄膜の組成をオージェ電子分光法により分析した。用いた試料は測定時のチャージ・アップを防ぐため、Siウェハ上に作製したものである。また比較のため LiNbO_3 単

結晶板についても測定を行なった。

図 5.6 は、試料表面を Ar イオンでスパッタ・エッチングしながら測定したオージェ信号の相対強度変化を示している。すなわち、この図の横軸は試料表面からの深さに対応している。スパッタリング時間と深さとの関係は明確でないが、1 分間が数百 Å 程度に相当していると思われる。

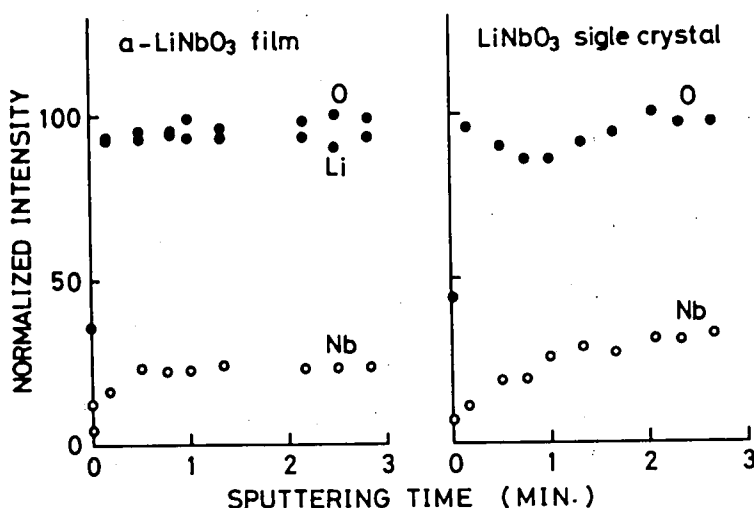


図 5.6 オージェ信号の深さ方向分布

非晶質薄膜における各元素のオージェ信号強度は、表面にごく近い部分を除いて一定であり、深さ方向の組成変動はほとんどないことがわかる。一方、単結晶試料の場合はチャージ・アップのため Li の信号が検出できず、また Nb と O の信号強度もやや不安定になっている。しかし Nb と O の信号強度比は、表面付近を除いてほぼ一定しており、 $Nb/O = 1/3$ となっている。単結晶における Nb と O の組成比は 1 : 3 であるから、この場合信号強度比はそのまま組成比を示していることがわかる。

一方、非晶質膜における Nb と O の信号強度比は、約 0.23 となっている。いま、この膜の組成を $(Li_2O)_x \cdot (Nb_2O_5)_{1-x}$ と書けるとすると、Nb と O の組成比は $2(1-x)/[x+5(1-x)]$ となり、これが 0.23 となる x を求めると $x = 0.79$ という結果が得られる。すなわち、この膜の組成は化学量論比 ($x = 0.5$) に比べ、かなり Li 過剰であることになる。ただし上記の評価は間接的なものであり、その定量性には問題がある。先に述べた熱処理後の膜の X 線回折結果から考えて、膜の組成ずれの程度は、あまり大きくないものと思われる。

5.4 誘電特性

スパッタ法で得られた非晶質 LiNbO_3 薄膜について、誘電特性の温度依存性と周波数依存性を 5.2 で述べたサンドイッチ構造素子により測定した。測定には、デジタル LCR メータ (HP 4274 A および 4275 A) またはベクトル・インピーダンスメータ (HP 4800 A) を使用した。

5.4.1 温度依存性

図 5.7 に as-grown の非晶質 LiNbO_3 膜 (膜厚 $0.5 \mu\text{m}$) についての比誘電率 (ϵ_r) の温度依存性を示す。温度範囲は室温から、結晶化温度を越える 580°C までとした。図中の実線は加熱、破線は冷却の過程における値で、それぞれ周波数 1 k, 10 k, 100 k, および 1 MHz での測定結果を示した。(測定は、1 回の加熱・冷却サイクルにおいて各温度で周波数を変化させて行なったものである。) 温度変化の速度は約 $500^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。測定電圧は $25 \text{ mV}_{\text{rms}}$ で、これは膜中での電界強度 $500 \text{ V}/\text{cm}$ に相当する。ただし、測定電圧を $1 \text{ mV} \sim 1 \text{ V}_{\text{rms}}$ の範囲で変化させても顕著な差は認められなかった。なお、図中の点線は、 LiNbO_3 単結晶の a 軸方向および c 軸方向の比誘電率 (100 kHz) を示している。¹⁷⁾ 単結晶の場合、1 k ~ 1 MHz の範囲では、 ϵ_r の周波数依存性はほとんど認められない。

この図からわかるように、加熱前の膜の室温における ϵ_r は 50 ~ 90 程度であり、これは単結晶の値とあまり変らない。ところが温度の上昇と共に ϵ_r は急激な増加を示し、約 350°C で最大となったあと、やや減少するという単結晶とは全く異った傾向を示す。この傾向は何れの周波数についても共通しているが、ピークの形やピーク値は周波数によってかなり異なる。すなわち、周波数が高い程ピークは狭く顕著になるが、その値は小さくなる。 ϵ_r のピーク値は 1 kHz で 1.1×10^4 、1 MHz で 6.5×10^3 であり、単結晶の値に比べると約 2 桁大きい。

次に冷却の過程における ϵ_r の変化を見ると、この場合は単調減少であり、加熱時に観測されたようなピークは存在しない。ただし減少の様子は周波数によって大きく異なり、周波数が高い程、高温で急激な減少を示す。なお冷却後の室温における ϵ_r は、加熱前よりもやや小さい 35 ~ 50 となる。

次に、上述の ϵ_r と同時に測定した誘電損失 ($\tan \delta$) の温度依存性を図 5.8 に示す。加熱の過程において $\tan \delta$ は急激に上昇し、周波数によって異なる温度でピークを示す。周波数が高い程、ピークを与える温度は高くなり、ピーク値も大きくなる。冷却の過程においても同様の傾向が見られるが、加熱時に比べピークを与える温度は高温側にシフトし、ピーク値は小さくなっている。

以上に述べた結果は、as-grown 膜の最初の加熱・冷却サイクルにおけるものであったが、こ

の試料を再び加熱した場合、 ϵ_r と $\tan \delta$ の温度依存性は、最初の冷却過程における特性とほぼ一致し、最初の加熱過程で見られた ϵ_r のピークは観測されなかった。

次に as-grown 膜に関する同様の測定で、最高温度を結晶化温度以下の 400°C までとした場合の、 ϵ_r の温度依存性を図 5.9 に示す。この場合も、加熱時に見られる 350°C 付近のピークが冷却時には消失することがわかる。ただし、加熱時と冷却時の ϵ_r の差は図 5.7 に比べるとかなり小さい。

以上の実験結果に関する考察は 5.4.3 で行なう。

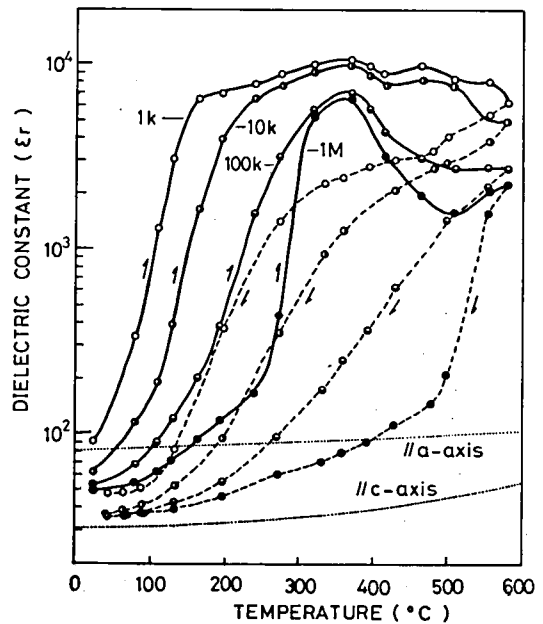


図 5.7 比誘電率の温度依存性

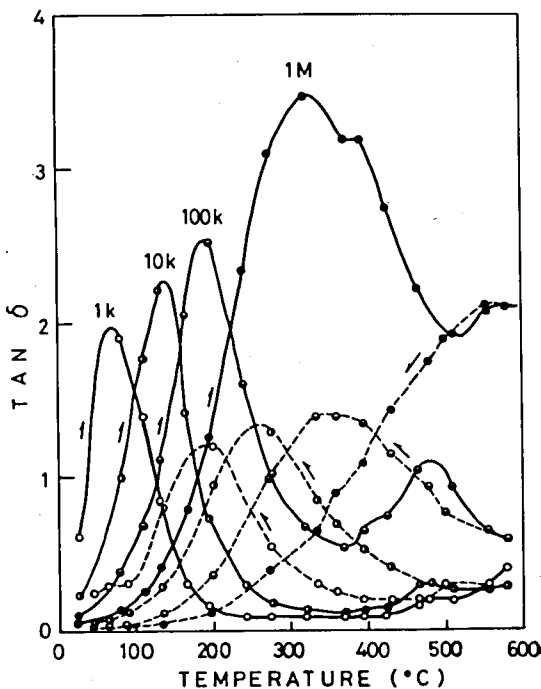


図 5.8 誘電損失 ($\tan \delta$) の温度依存性

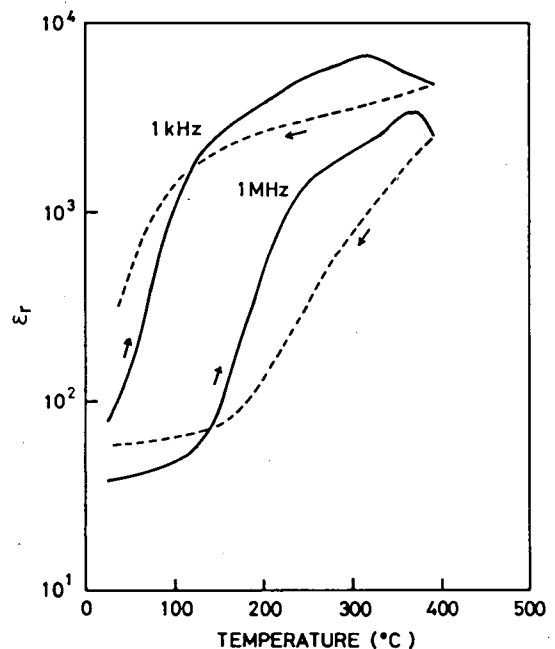


図 5.9 比誘電率の温度依存性

5.4.2 誘電分散特性

前項に述べた実験結果からもわかるように、非晶質 LiNbO_3 薄膜の誘電特性は著しい周波数依存性、すなわち誘電分散を示している。ここでは、この誘電分散特性をより広い周波数範囲で詳細に測定した結果について述べる。

測定はベクトル・インピーダンスメータを用いて 5 Hz ~ 400 kHz の周波数範囲で行なった。ベクトル・インピーダンスメータによる測定結果は、インピーダンスの絶対値 $|\dot{Z}|$ と位相角 θ で与えられるので、ここでは試料の複素誘電率 ϵ^* を $\epsilon^* = \epsilon_0 (\epsilon'_r - j\epsilon''_r)$ とおいて、次の関係式、

$$\dot{Z} = |\dot{Z}| (\cos \theta + j \sin \theta) = [j\omega(\epsilon_0 s/d)(\epsilon'_r - j\epsilon''_r)]^{-1} \quad (5 \cdot 1)$$

から ϵ'_r と ϵ''_r を求めた。ここで、 s は素子面積、 d は膜厚である。測定には as-grown の試料を用い、室温から 350°C までの種々の温度で ϵ'_r と ϵ''_r の周波数依存性を調べた。

図 5.10 (a) ~ (d) に、代表的な測定結果を示す。これらの図は誘電分散の特徴を明確にするため、

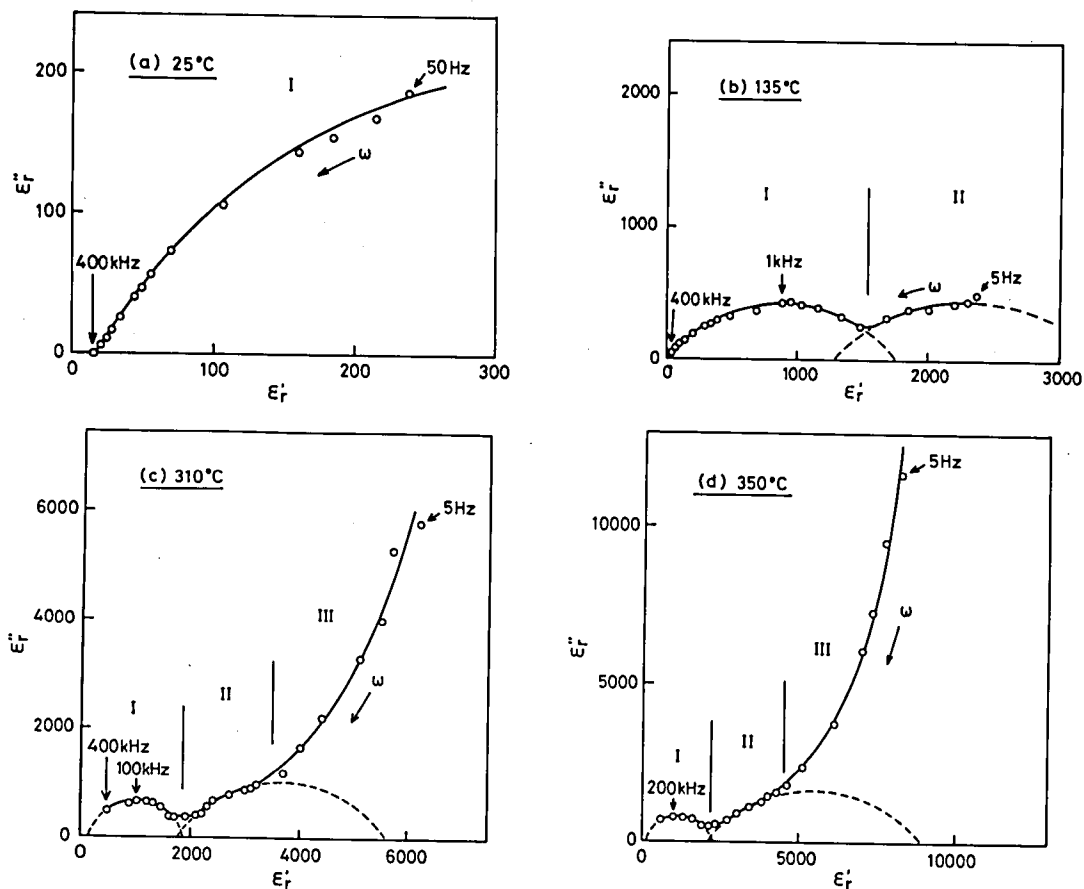


図 5.10 誘電分散特性

各周波数における測定値を $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ 座標上にプロットしたものである。これらの図を総合的に見ると、 $(\epsilon_r', \epsilon_r'')$ の軌跡は概ね次の 3 つの領域から成り立っていることがわかる。

Ⅰ．高周波領域において円弧状の軌跡を描く部分。

Ⅱ．Ⅰよりも低い周波数域で、もう 1 つの円弧状軌跡を描く部分。

Ⅲ．低周波領域で、周波数の低下と共に ϵ_r'' が著しく増加する部分。

そして、これらの領域が現われる周波数帯は温度が高い程、高周波側に移動する傾向がみられる。すなわち、(a) に示す 25℃ の場合、測定周波数範囲内では領域Ⅰのみが現われているのに対し、(b) の 135℃ では領域ⅠとⅡが、それ以上の温度ではⅠ～Ⅲの全ての領域が現われる。ここで、領域Ⅰにおいて ϵ_r'' が最大となる周波数 f_m の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると、図 5.11 に示すような直線関係が得られる。すなわち f_m は、

$$f_m \propto \exp(-E/kT) \quad (5 \cdot 2)$$

なるアレニウスの関係を満たしている。この場合、活性化エネルギー E は約 0.52 eV となっている。領域Ⅱにおいて ϵ_r'' のピークを与える周波数は、領域Ⅲとの重なりのため不明確であるが、やはり温度上昇と共に高周波側に移動する傾向があることは明らかである。なお各温度における領域Ⅰの軌跡を比較すると、低温では偏平な円弧を描いているのに対し、高温ではほぼ半円に近い形状となっていることがわかる。

以上の結果から、非晶質 LiNbO_3 薄膜における誘電分散は複数の機構から成り立っているものと推測されるが、その考察は 5.4.3 で行なう。

5.4.3 考察

ここではまず、図 5.7 に示した誘電率の温度依存性を、これまでに報告されている非晶質 LiNbO_3 薄膜についての結果と比較してみる。図 5.12 は本実験の結果と Glass ら²⁾ および Tsuya ら¹¹⁾ が roller-quench 法で作製した試料についての結果をまとめて示したのである。これらは何れも as-grown (as-quenched) 試料の最初の加熱過程で得られ

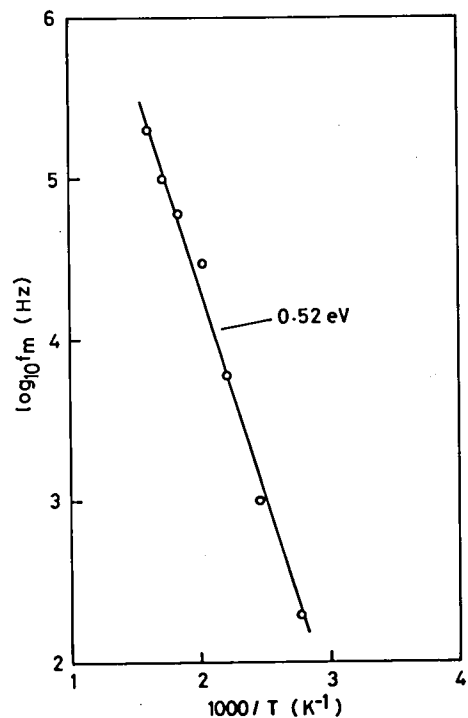


図 5.11 領域Ⅰにおいて ϵ_r'' が最大となる周波数 f_m の温度依存性。

た特性であり、測定周波数も共通している（1 kHz）。この図からわかるように、これらの結果はそれぞれかなり異った傾向を示している。まず Glass らの結果をみると、高温で ϵ_r が 10^5 を超える非常に大きな値となること、および 350℃ と 500℃ 付近にピークを持つことが特徴的である。Glass らは 500℃ のピークについてはイオン伝導が関与した界面分極機構により説明している。すなわち非晶質 LiNbO_3 は Li^+ イオンによるイオン伝導性を有しており、それによる界面分極が温度上昇と共に顕著となって ϵ_r が増加するが、結晶化温度 500℃ を越えて結晶化が進むとイオン伝導性も急激に低下して ϵ_r は減少し、その結果 500℃ 付近にピークが生じるとしている。一方、350℃ のピークについては、5.1 で述べた Lines の理論に基づき、この温度で強誘電的相転移が生じているためではないかとの指摘を行なっている。これは 350℃ 以下で非晶質 LiNbO_3 が強誘電体となっている可能性を指摘するものであるが、その直接的な証拠は得られていない。

以上に述べた Glass らの結果と本実験の結果を比べると、本実験の場合まず 500℃ 付近のピークが見られない点に違いがある。これは後に述べるように本実験の試料のイオン伝導度がかなり小さく、界面分極があまり寄与していないためではないかと思われる（より低い周波数ではやはり界面分極が顕著になってくることを後に示す）。なお、結晶化温度を越えても ϵ_r が減少しないのは、本実験の場合、温度上昇・下降の速度が比較的速く、結晶化が充分に進んでいないためではないかと思われる。

次に 350℃ のピークに関しては、1 kHz の場合あまり顕著でないが、より高い周波数では明瞭なピークが生じており、Glass らの結果に類似しているように見える。ところがこのピークは図 5.9 に示したように、結晶化温度以下の 400℃ までの加熱によっても消滅し、以後再現しなくなる。これは 350～400℃ の温度でも非晶質膜中に、ある程度の構造変化が生じて ϵ_r が低下することを意味しており、350℃ のピークは見かけ上のものであると考えるべきである。従って、このピークを強誘電的相転移に結びつけて考えることは困難であると思われる。

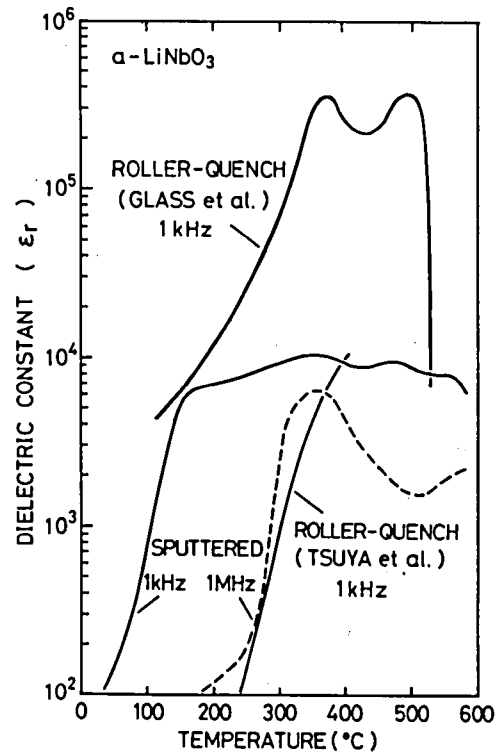


図 5.12 比誘電率の温度依存性

これに対し Glass らの報告では、結晶化温度以上に加熱しない限り 350℃のピークは再現すると述べられており、この点で本実験の結果との食い違いがある。これと共に誘電率の最大値が 1 桁以上異なることから、同じ非晶質 LiNbO_3 であっても、その微細構造にかなりの相異があることが推測される。

次に本実験の結果を通常の誘電分散理論^{18,19)}に基づいて考察してみる。一般に誘電分極はその発生機構により、電子分極、イオン（原子）分極、配向分極、および界面（空間電荷）分極の 4 種類に大別されるが、いま問題としている周波数領域で誘電分散を生じるのは、配向分極と界面分極の 2 種類である。配向分極は永久双極子の回転・配向に基づく分極であり、その誘電分散現象に関しては、Debye の理論がよく知られている。それによると、複素比誘電率 ϵ_r^* ($= \epsilon_r' - j \epsilon_r''$) の周波数依存性は次式で与えられる。

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j \omega \tau_0} \quad (5.3)$$

ただし、 ω は角周波数、 ϵ_{r0} および $\epsilon_{r\infty}$ はそれぞれ ω が $1/\tau_0$ に比べて十分に低い場合および高い場合の比誘電率であり、 τ_0 は

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_{r\infty} + 2}{\epsilon_{r0} + 2} \tau \quad (5.4)$$

で与えられる。ここで τ は緩和時間であり、双極子の配向に要する時間とみなせる。(5.3) 式から ϵ_r' と ϵ_r'' を求めると次のようになる。

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (5.5)$$

$$\epsilon_r'' = (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (5.6)$$

これらの式から ω を消去すると、 ϵ_r' と ϵ_r'' の間に次のような関係式が成り立つことがわかる。

$$\left(\epsilon_r' - \frac{\epsilon_{r0} + \epsilon_{r\infty}}{2} \right)^2 + \epsilon_r''^2 = \left(\frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{2} \right)^2 \quad (5.7)$$

これは ϵ_r' , ϵ_r'' に関する円の方程式であるから、直交座標上で点 (ϵ_r' , ϵ_r'') は ω の変化に対して図 5.13 に示すような半円形の軌跡を描く。なお、 ϵ_r'' が最大となる角周波数 ω_m は次式で与えられる。

$$\omega_m = 1/\tau_0 \quad (5.8)$$

以上に述べた Debye の理論における温度依存性は、主として緩和時間 τ の温度依存性に支配される。固体における双極子の配向は、異なる平衡位置間の遷移として取扱うことができ、その場合 τ は次式で与えられる。

$$\tau = (\pi / \omega_0) \exp (H / kT) \quad (5 \cdot 9)$$

ただし H は平衡位置間のポテンシャル障壁の高さ、 ω_0 は双極子の振動数である。すなわち τ は温度の上昇と共に減少するから、(5・4)式および(5・8)式を参照すると、温度上昇と共に ω_m は高周波側に移動することがわかる。このとき図 5.13 に示した半円の大きさが変化しないことは(5・7)式から明らかである。ただし実際には $(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})$ 自身の温度変化により半円の大きさはある程度変化することが知られている。

次に界面分極における誘電分散の理論について述べる。界面分極は不均質性を有する誘電体中で巨視的な電荷の移動がある場合、特定の空間や界面に電荷が蓄積されることによって生じる分極であり、現象論的には複合誘電体の問題として扱うことができる。この問題は Maxwell や Wagner らによって扱われたが、それによると界面分極における誘電分散は次式で表わすことができる。

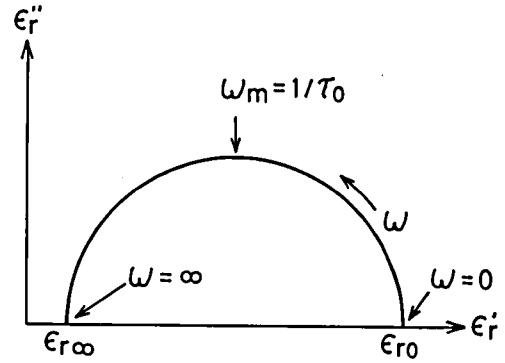


図 5.13 Debye の理論による誘電分散特性

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5 \cdot 10)$$

$$\epsilon_r'' = (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (5 \cdot 11)$$

ただし、 τ および σ はそれぞれ等価的な緩和時間および導電率である。 τ と σ の表式は、理論モデルにより異なるが、最も簡単な 2 層コンデンサ・モデルの場合には、各層の誘電率を ϵ_1 、 ϵ_2 および σ_1 、 σ_2 として、次式で与えられる。

$$\tau = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (5 \cdot 12)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (5 \cdot 13)$$

(5・10)式は配向分極の場合の(5・5)式と形式的に全く同じであり、(5・11)式は(5・6)式

に $\sigma/\epsilon_0\omega$ の項を付加したものに等しい。従ってその周波数依存性は配向分極の場合に類似するが、低周波領域で ϵ_r'' が周波数に反比例して増大する点が異なっている。これを図 5.13 と同様に ϵ_r' , ϵ_r'' 座標上で表わすと、図 5.14 のようになる。

この場合の温度依存性は主として σ の温度依存性に支配される。 σ は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad (5.14)$$

で表わされる温度依存性を持つと考えられるから、(5.12) 式を参照する τ は温度の上昇と共に減少し、分散の生じる周波数は配向分極の場合と同様、高周波側に移動することになる。

さて、以上に述べた配向分極および界面分極の誘電分散理論を図 5.10 に示した実験結果と対比してみると、実験結果における領域

Ⅰは配向分極に、領域ⅡとⅢは界面分極に関する誘電分散現象を示していると解釈できる。一般に界面分極は配向分極よりも低い周波数領域で現われることが知られており、この点でも上記の解釈が妥当であると思われる。また温度依存性に関しても実験結果は理論と一致した傾向を示しており、図 5.11 に示した f_m の温度依存性は、(5.9) 式によく対応している ($f_m \propto 1/\tau$)。

なお、領域ⅠとⅡの軌跡が半円でなく、偏平な円弧を描いていることを指摘したが、これは多くの誘電体で見られる現象であり (cole-cole の円弧則)、緩和時間が単一の値でなく、ある範囲に分布しているためであると考えられている。 τ は (5.9) に示すように、ポテンシャル障壁の高さ H に支配される量であるから、ランダムなポテンシャル場を持つ非晶質中で τ が分布を示すことは容易に理解できる。この場合、Debye の式 (5.3) は次のように書くことができる。

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^\beta} \quad , \quad (0 < \beta < 1) \quad (5.15)$$

ここで β は緩和時間の分布の程度を示すパラメータである。緩和時間が単一の値をもつ場合は $\beta = 1$ であり、分布が広がるにつれて β は小さくなる。図式的には図 5.15 に示すように、円の

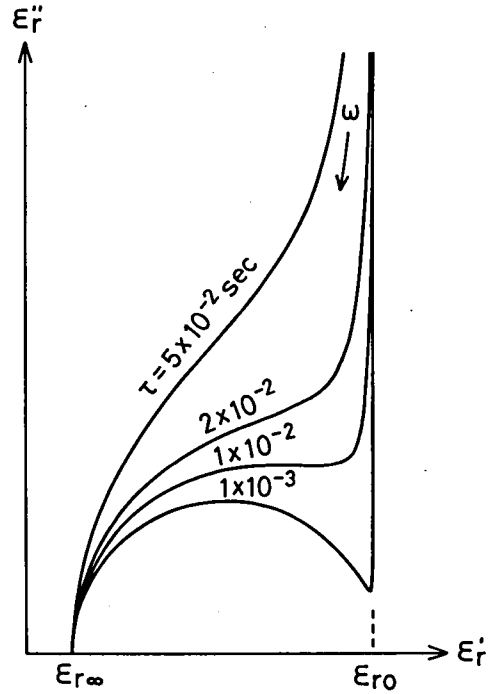


図 5.14 界面分極における誘電分散特性
($\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty} = 10^4$, $\sigma = 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ として計算)

中心が円弧に対してなす角が $\beta\pi$ となる。図 5.16 は実験結果から図式的に求めた領域Ⅰに対する β の温度依存性であり、温度上昇と共に増加する傾向にあることがわかる。これも多くの誘電体で一般的に見られる現象である。

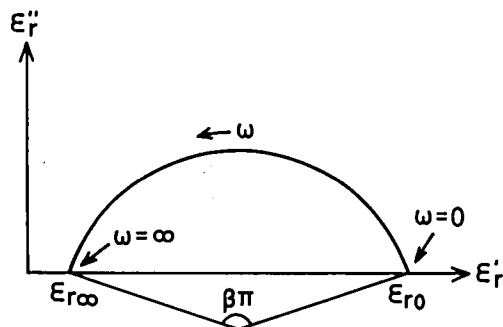


図 5.15 緩和時間に分布がある場合の誘電分散特性

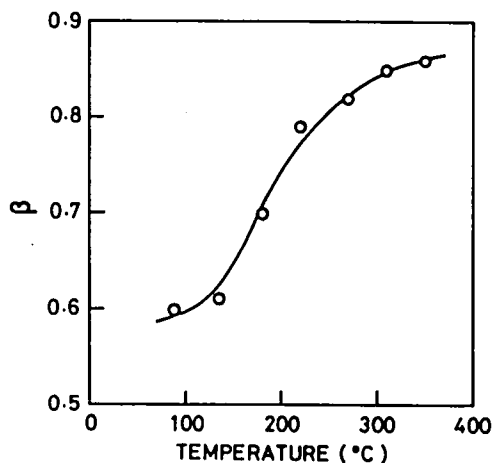


図 5.16 β の温度依存性

図 5.17 は、領域Ⅰの円弧を外挿することによって求めた、配向分極に対する ϵ_{r0} の温度依存性である。 ϵ_{r0} は室温付近でもかなり大きな値を示しており、また 250 °C 以上で増加の傾向が見られるものの、その程度はあまり急激ではない。すなわち、この特性からも 350 °C における強誘電的相転移の可能性を見出すことは困難であると思われる。

次に実験結果の領域Ⅲから導電率 σ を評価してみる。領域Ⅲは界面分極に関する式 (5・11) の第 2 項が主として寄与する領域であり、この領域で $\omega\epsilon_0\epsilon_r''$ を測定すると σ が求められる。図 5.18 は、図 5.10 (d) に示した 350 °C での測定結果を $\omega\epsilon_0\epsilon_r''$ の周波数依存性としてプロットしなおしたものである。この図からわかるように、 $\omega\epsilon_0\epsilon_r''$ は約 30 Hz 以下で一定の値 $3.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示しており、これが導電率に相当すると考えられる。同じ温度で測定した直流導電率 (電子導電率) は $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下であったので、前記の導電率は概ねイオン (おそらくは Li^+ イオン) によるものであるといえる。(ここで測定に用いている電極は Au であり、イオンは補給されないため、直流導電率で電子導電率を分離、測定できる。)

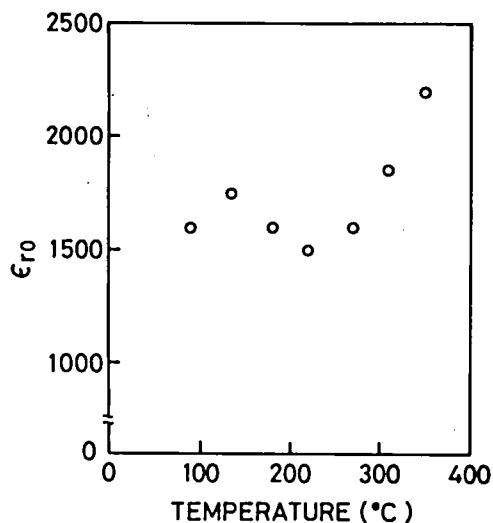


図 5.17 配向分極に関する ϵ_{r0} の温度依存性

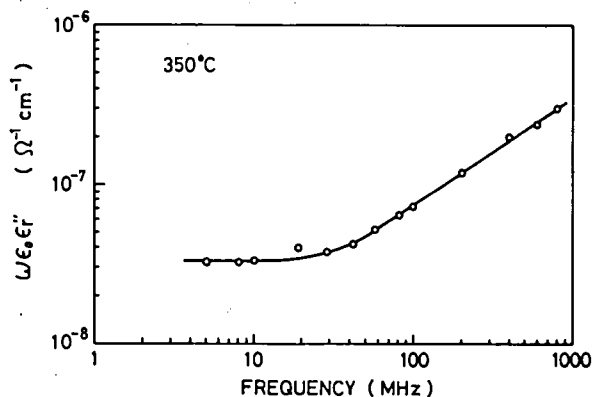


図 5.18 $\omega \epsilon_0 \epsilon_r''$ の周波数依存性

Glass らは、roller-quench 法による非晶質 LiNbO_3 のイオン導電率を上記と同様の方法で測定しており、室温で約 $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、 350°C では約 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の値を得ている。⁷⁾ これは本実験の結果と同温度で比較して 5 桁以上大きい値である。

最後に、図 5.7 および 5.8 に示した ϵ_r および $\tan \delta$ の温度特性に関する実験結果にもどり、前述の理論により考察してみる。この実験結果は周波数 1 k~1 MHz におけるものであり、この周波数領域での誘電分散は、図 5.10 を参照すれば領域 I すなわち配向分極の領域にほぼ含

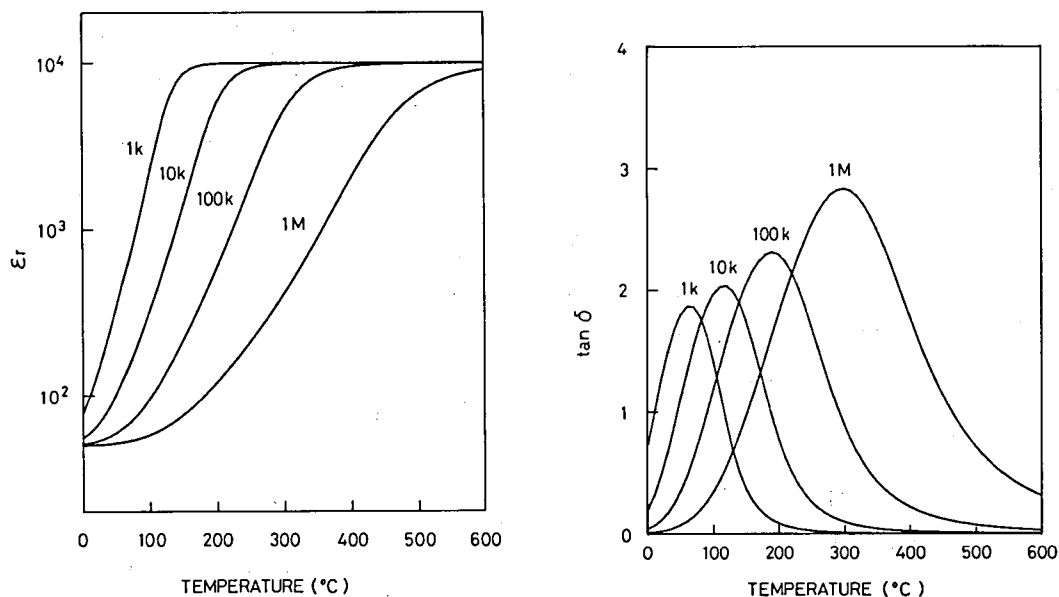


図 5.19 (13)式に基づいて計算した ϵ_r と $\tan \delta$ の温度依存性。ただし、
 $\epsilon_{r\infty}=50$, $\epsilon_{r0}=10^4$, $\tau = A \exp(E/kT)$: $A=5 \times 10^{-11} \text{ sec}$,
 $E=0.52 \text{ eV}$, $T[\text{°K}]$, $\beta=0.7+5 \times 10^{-4} \times T$, $T[\text{°C}]$

まれていることがわかる。そこで配向分極に関する Debye の式 (緩和時間の分布を考慮した (5・15) 式) を用い、適切なパラメータを与えて ϵ_r' および $\tan \delta (= \epsilon_r'' / \epsilon_r')$ の温度依存性を計算すると、図 5. 19 の様な結果が得られる。この図を図 5. 7 および 5. 8 の加熱過程における温度特性と比較すると、350℃ 以下の範囲で両者はよく一致した傾向を示していることがわかる。 $\tan \delta$ のピーク位置が周波数により変化するのは τ の温度依存性によるものであり、また $\tan \delta$ のピーク値の変化は β の温度変化によるものである。(実際にはこれに ϵ_{r0} の温度変化の要素が加わっているが、その影響はあまり大きくない。) 実験結果における 350℃ 以上での ϵ_r の低下は、先にも述べたように構造変化によるものと解釈される。

また冷却過程における特性も、その傾向は加熱時と同様であり、やはり Debye の理論に従っている。加熱時との差は ϵ_{r0} の減少および τ の増加によるものである。結晶化に伴って、双極子の配向に要するエネルギー H が増加し、 τ が増加することは容易に理解できる。

以上に述べたように、非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の誘電特性は配向分極と界面分極の理論により定性的に説明することができた。しかしながら配向分極に関する静誘電率 ϵ_{r0} が、一般の常誘電体では見られない大きな値を示す理由については、非晶質体の微細構造に基づいた分子論的な検討を必要とし、これが今後の課題となる。ただし、この点に関する概念的な説明としては、非晶質体中に大きな分極率を有する双極子が存在し、しかもそれらの間に強い相互作用が働いているとの考え方が可能であろう。このように考えれば Lines の指摘する「非晶質強誘電体」が、今後出現する可能性は必ずしも否定できないといえよう。

5.5 まとめ

本章ではスパッタ法による新規な材料合成の試みとして非晶質 LiNbO_3 薄膜の作製をとりあげ、得られた膜の構造や組成に関する検討を行なうと共に、その誘電的性質を明らかにした。本章で得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ法を用い、基板温度を室温付近に保持することによって、非晶質 LiNbO_3 薄膜を得ることができた。
- 2) 非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の結晶化温度は約 500℃ であった。
- 3) 非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の赤外線吸収スペクトルは、波数 590 cm^{-1} 付近にピークを持つブロードな吸収帯を示した。
- 4) 非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の組成は、やや Li 過剰の傾向にあるが、組成ずれの程度はあまり大きくないものと推定される。
- 5) 非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の誘電率は 350℃ 付近でピークを示し、その値 (比誘電率) は

1 kHz で 1.1×10^{-4} , 1 MHz で 6.5×10^3 であった。

6) 前記の誘電率ピークは、配向分極に関する誘電分散現象および 350℃ 以上での構造変化によるものであることを明らかにした。

7) 配向分極に関する誘電分散の活性化エネルギーは、約 0.52 eV であった。

8) 超低周波領域では、イオン伝導による界面分極が生じていることを明らかにした。

9) 350℃ におけるイオン導電率は $3.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

参 考 文 献 (第 5 章)

- 1) L. I. Maissel and R. Glang: "Handbook of Thin Film Technology" (McGrow Hill, New York, 1970) p. 3-20.
- 2) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever: Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 249.
- 3) T. Mitsuyu and K. Wasa: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L48.
- 4) A. W. Warner, M. Onoe and G. A. Coquin: J. Acoust. Soc. Amer. **42** (1967) 1223.
- 5) I. P. Kaminow and E. H. Turner: Proc. IEEE **54** (1966) 1374.
- 6) M. E. Lines: Phys. Rev. **B15** (1977) 388.
- 7) A. M. Glass, K. Nassau and T. J. Negran: J. Appl. Phys. **49** (1978) 4808.
- 8) K. Nassau, C. A. Wang and M. Grasso: J. Amer. Ceram. Soc. **62** (1979) 74.
- 9) K. Nassau, C. A. Wang and M. Grasso: ibid. 503.
- 10) N. Tsuya and K. I. Arai: Suppl. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A (1978) 43.
- 11) 津屋 荒井: 応用物理 **47** (1978) 1159.
- 12) N. Tsuya and K. I. Arai: Jpn. J. Appl. Phys. **18** (1979) 461.
- 13) M. Takashige, T. Nakamura, H. Ozawa, R. Uno, N. Tsuya and K. I. Arai: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L255.
- 14) M. Takashige, T. Nakamura, H. Ozawa, R. Uno, N. Tsuya and K. I. Arai: ibid. L555.
- 15) 中村, 高重: 固体物理 **15** (1980) 497.
- 16) A. S. Barker and R. London: Phys. Rev. **158** (1967) 433.
- 17) K. Nassau, H. J. Levinstein and G. M. Loiacono: J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 989.
- 18) 田中: 「電子通信材料」(コロナ社, 1964) 第 6 章
- 19) 岡, 中田: 「固体誘電体論」(岩波書店, 1960)

第6章 結 論

本論文は、高周波スパッタ法による酸化物薄膜の作製とその応用に関し、様々な角度から行なった研究の結果をまとめたものである。本研究で扱った薄膜を結晶学的に見ると、多結晶、単結晶、非晶質の3つに分けられる。また、材料としての機能の面から見ると、光学的性質、圧電的性質、誘電的性質の3つを含んでいる。これら様々な形態と機能を持った薄膜材料を扱うことにより、本研究ではスパッタ法の多様な可能性を示すことができたと思われる。

本研究の結果は、スパッタ技術の向上に資すると共に、各種薄膜電子デバイスの今後の発展に寄与し得るものと考ええる。

本研究で得られた主要な成果を列挙する次のようになる。

- 1) シレナイト族化合物のスパッタ膜は、作製時の基板温度により、非晶質、 δ 相結晶、および γ 相結晶の3種類の形態を示すことを見出すと共に、それらの光学的性質を明らかにした。また、圧電素子への応用上重要な、ガラス等の異種基板上への配向性 γ 相多結晶膜の作製条件を明らかにし、得られた膜の圧電性を確認した。(第2章)
- 2) シレナイト族化合物間でのヘテロ・エピタキシャル成長、すなわち $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 単結晶基板上への $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 単結晶膜の作製を試み、良好な単結晶膜を得るための条件を確立した。また得られた膜が薄膜光導波路として機能することを明らかにした。(第2章)
- 3) c軸配向性 ZnO 多結晶膜の作製装置として、新たに同心半球型スパッタ装置を提案し、良好な配向膜が得られること、および量産性にも優れていることを示した。また、この装置によってガラス基板上に作製した ZnO 圧電膜の基礎的な弾性表面波特性を明らかにした。(第3章)
- 4) サファイア基板上への ZnO 単結晶膜の作製を、通常の2極スパッタ法およびプレーナ・マグネトロン・スパッタ法により試み、両者におけるエピタキシャル成長条件の違いを明らかにした。その結果、後者の方が低基板温度、高成長速度で単結晶成長を行ない得ることがわかった。また、得られた膜の基礎的な弾性表面波特性を測定し、この点でも後者が優れていることを明らかにした。なお、この ZnO /サファイア構造の弾性表面波特性について理論的検討を加え、応用上最適な伝搬モードと伝搬方向を指摘した。(第3章)
- 5) ガラス基板上のc軸配向性 ZnO 圧電薄膜を用いてテレビ用中間周波フィルタを試作し、実用上充分に良好な特性と信頼性を得た。(第4章)

- 6) Si 基板上の c 軸配向性 ZnO 圧電薄膜を用いた弾性表面波移相器を提案，試作し，その動作機構を解明すると共に実用性を確認した。（第 4 章）
- 7) サファイア基板上の ZnO 単結晶膜を用い，次のような高周波弾性表面波素子を試作し，良好な結果を得た。① 560 MHz 帯電圧制御発振器，②自動車電話用 900 MHz 帯フィルタ，③GHz 帯フィルタ。特に②では低損失化を追求し，この周波数帯としては極めて低い，約 6dB の挿入損失を実現した。また，③では最高 4.4 GHz の中心周波数を実現し，ZnO/ サファイア構造が弾性表面波素子の周波数限界を大幅に拡張し得る材料であることを明らかにした。（第 4 章）
- 8) 高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ法により，非晶質 LiNbO_3 薄膜を作製し，得られた膜の構造や組成を明らかにした。また，この膜の誘電的性質を詳細に調べた結果，高温で 10^4 もの高い比誘電率を示すこと，顕著な誘電分散を示すことなどの知見を得た。これらの結果は配向分極と界面分極の理論に基づいて，定性的に理解できることを示した。（第 5 章）

謝 辞

本研究の遂行にあたり、京都大学工学部 川端昭教授には終始、懇切な御指導と御鞭撻を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

また、本研究をまとめるにあたり、有益な御助言を頂いた、京都大学工学部 佐々木昭夫教授、ならびに塩崎忠助教授に深謝致します。

東北大学工学部 池田拓郎教授には、本論文第5章の内容に関して有益な御討論を頂きました。厚く御礼申し上げます。

松下電器産業株式会社中央研究所 早川茂常務取締役、ならびに和佐清孝室長には、本研究の機会を与えて頂くと共に、絶えざる御指導と御鞭撻を賜りました。また、同所 笠原征夫主任研究員、稲葉律夫研究員、山崎攻主任研究員、黄地謙三研究員、瀬恒謙太郎研究員、任田隆夫研究員、ならびに無線研究所 小野周佑主任技師の各位には、終始有益な御助言と多大な御協力を頂きました。

日本電信電話公社横須賀通信研究所 結城主央巳調査員、卜部周二主任、ならびに松下電器産業株式会社 セラミック事業部 谷健六工場長、千田健治係長、新川友彦係長、田附和男技師、猪原淳一氏、松下通信工業株式会社電波事業部 田中慶次課長、中部孝治主任技師、小林敦主任技師の各位には、本論文第3章および第4章の内容に関して、有益な御討論と並々ならぬ御援助を頂きました。

また、松下電器産業株式会社中央研究所試験部、ならびに同社無線研究所材料解析室の皆様方には、各種試料の分析に関して多大な御協力を頂きました。

本研究はこれら多くの方々の御指導と御援助により達成されたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。

本研究に関する発表

I. 論文

- 1) "Structures and optical properties of rf-sputtered $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ films"
T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa:
J. Electrochem. Soc. **123** (1976) pp. 94–96.
- 2) "Piezoelectric thin films of rf-sputtered $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ "
T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa:
J. Appl. Phys. **47** (1976) pp. 2901–2902.
- 3) "Rf-sputtered epitaxial films of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ on $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ for optical waveguiding"
T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa:
J. Crystal Growth **41** (1977) pp. 151–156.
- 4) "Structures and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire"
T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa:
J. Appl. Phys. **51** (1980) pp. 2464–2470.
- 5) "2.2GHz SAW filters using $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ structure"
T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa:
Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) Suppl. 20–3, pp. 99–102.
(Proceedings of 1st Symposium on Ultrasonic Electronics, Tokyo, 1980)
- 6) "A 4.4GHz SAW filter using a single-crystal ZnO film on sapphire"
T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa:
1981 IEEE Ultrasonic Symposium Proceedings, pp. 74–77.
- 7) "High Dielectric constant films of amorphous LiNbO_3 prepared by sputtering deposition"
T. Mitsuyu and K. Wasa:
Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) pp. L48–L50.
- 8) "Piezoelectric thin films of zinc oxide for SAW devices"
T. Mitsuyu, O. Yamazaki, K. Ohji and K. Wasa:
Ferroelectrics **42** (1982) pp. 233–240.

Ⅱ. 学会, 研究会発表

- 1) 「スパッタ法による $r\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 族化合物薄膜の作成とその圧電性」三露, 黄地, 和佐, 早川
: 1976 年春季応用物理学会 27 p-D-14
- 2) 「 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ スパッタ膜の配向性」三露, 和佐, 早川: 1976 年秋季応用物理学会 2 p-G-8
- 3) 「RF スパッタ法による $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ エピタキシャル成長」三露, 和佐, 早川
: 1977 年春季応用物理学会 27 a-Q-5
- 4) 「RF スパッタ法による ZnO 薄膜のエピタキシャル成長」三露, 和佐, 早川: 1977 年秋季応用物理学会 14 a-M-5
- 5) 「単結晶 ZnO スパッタ膜の表面弾性波特性」三露, 小野, 和佐, 早川: 1978 年春季応用物理学会 29 a-A-4
- 6) 「 ZnO 単結晶スパッタ膜における高次モード表面弾性波の特性」三露, 小野, 和佐, 早川
: 1978 年秋季応用物理学会 5 p-c-1
- 7) 「 ZnO 単結晶薄膜を用いた GHz 帯弾性表面波フィルタ」三露, 山崎, 小野, 和佐: 昭和 54 年度電子通信学会全国大会 93
- 8) 「弾性表面波素子を用いたシンセサイザ用 VCO」小林, 中部, 山崎, 三露: 同上 2104
- 9) 「 ZnO 単結晶を用いた表面波材料の特性と応用」三露, 山崎, 小野, 和佐: 日本學術振興会 薄膜第 131 委員会 弾性表面波エレクトロニクス小委員会 第 3 回研究会 (1979)
- 10) 「 ZnO 単結晶膜の作成と SAW デバイスへの応用」三露, 小野, 和佐: 第 157 回チタン酸バリウム実用化研究会 (1980)
- 11) 「 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造の作成と表面弾性波デバイスへの応用」三露: 応用物理学会第 76 回回結晶工学分科会講演会 (1980)
- 12) 「Si 基板上に形成したモノリシック可変 SAW 素子」ト部, 結城, 山崎, 三露: 電子通信学会技術研究報告会 MW79-134 (1980)
- 13) 「 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造を用いた 2.2 GHz SAW フィルタ」三露, 小野, 和佐: 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム 1-22 (1980)
- 14) 「 ZnO 薄膜の形成法とその信頼性」三露, 黄地, 山崎, 和佐: 電子通信学会技術研究報告会 US 80-60 (1981)
- 15) 「非晶質 LiNbO_3 スパッタ膜の誘電特性」三露, 和佐: 1981 年春季応用物理学会 31 p-E-11

- 16) 「自動車電話用900 MHz 帯 SAWフィルタ」ト部, 三露, 小林:昭和56年度電子通信学会全国大会 2151
- 17) 「最近のZnO薄膜SAWデバイス」三露, 和佐:昭和56年電気関係学会関西支部連合大会 S10-1